

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of :

Peer KIRSCH et al.

Serial No. : Unassigned

Filed : September 20, 2003

For : LIQUID-CRYSTALLINE MEDIUM

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

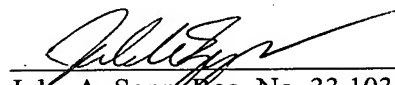
Submitted herewith is a certified copy of each of the below-identified document(s),
benefit of priority of each of which is claimed under 35 U.S.C. § 119:

COUNTRY	APPLICATION NO.	FILING DATE
Germany	102 46 117.1	September 30, 2002

Acknowledgment of the receipt of the above document(s) is requested.

No fee is believed to be due in association with this filing, however, the Commissioner is hereby authorized to charge fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 and 1.17 which may be required to facilitate this filing, or credit any overpayment to Deposit Account No. 13-3402.

Respectfully submitted,



John A. Sopp, Reg. No. 33,103
Attorney for Applicants

MILLEN, WHITE, ZELANO
& BRANIGAN, P.C.
Arlington Courthouse Plaza I
2200 Clarendon Blvd. Suite 1400
Arlington, Virginia 22201
Telephone: (703) 243-6333
Facsimile: (703) 243-6410

Attorney Docket No.: MERCK-2778

Date: September 30, 2003
K:\Merck\2778\Submission of Priority Documents.doc



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 46 117.1

Anmeldetag: 30. September 2002

Anmelder/Inhaber: Merck Patent GmbH, Darmstadt/DE

Bezeichnung: Flüssigkristallines Medium

IPC: C 07 C, C 09 K

Bemerkung: Die vollständigen Seiten 35 bis 55 sind am
01. Oktober 2002 per Fax eingegangen.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 3. Juni 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

WZ 2003
mayr

**Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
64271 Darmstadt**

Flüssigkristallines Medium

Flüssigkristallines Medium

Die vorliegende Erfindung betrifft flüssigkristalline Verbindungen und ein flüssigkristallines Medium, sowie dessen Verwendung für elektrooptische Zwecke und dieses Medium enthaltende Anzeigen.

5

Flüssige Kristalle werden vor allem als Dielektrika in Anzeigevorrichtungen verwendet, da die optischen Eigenschaften solcher Substanzen durch eine angelegte Spannung beeinflusst werden können. Elektrooptische Vorrichtungen auf der Basis von Flüssigkristallen sind dem Fachmann bestens bekannt und können auf verschiedenen Effekten beruhen. Derartige Vorrichtungen sind beispielsweise Zellen mit dynamischer Streuung, DAP-Zellen (Deformation aufgerichteter Phasen), Gast/Wirt-Zellen, TN-Zellen mit verdreht nematischer ("twisted nematic") Struktur, STN-Zellen ("super-twisted nematic"), SBE-Zellen ("superbirefringence effect") und OMI-Zellen ("optical mode interference"). Die gebräuchlichsten Anzeigevorrichtungen beruhen auf dem Schadt-Helfrich-Effekt und besitzen eine verdreht nematische Struktur.

10

15

20

25

Die Flüssigkristallmaterialien müssen eine gute chemische und thermische Stabilität und eine gute Stabilität gegenüber elektrischen Feldern und elektromagnetischer Strahlung besitzen. Ferner sollten die Flüssigkristallmaterialien eine niedrigere Viskosität aufweisen und in den Zellen kurze Ansprechzeiten, tiefe Schwellenspannungen und einen hohen Kontrast ergeben.

30

Weiterhin sollten sie bei üblichen Betriebstemperaturen, d.h. in einem möglichst breiten Bereich unterhalb und oberhalb Raumtemperatur eine geeignete Mesophase besitzen, beispielsweise für die oben genannten Zellen eine nematische oder cholesterische Mesophase. Da Flüssigkristalle in der Regel als Mischungen mehrerer Komponenten zur Anwendung gelangen, ist es wichtig, dass die Komponenten untereinander gut mischbar sind. Weitere Eigenschaften, wie die elektrische Leitfähigkeit, die dielektrische Anisotropie und die optische Anisotropie, müssen je nach

35

Zellentyp und Anwendungsgebiet unterschiedlichen Anforderungen genügen. Beispielsweise sollten Materialien für Zellen mit verdrillt nematischer Struktur eine positive dielektrische Anisotropie und eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

- 5 Beispielsweise sind für Matrix-Flüssigkristallanzeigen mit integrierten nicht-linearen Elementen zur Schaltung einzelner Bildpunkte (MFK-Anzeigen) Medien mit großer positiver dielektrischer Anisotropie, breiten nematischen Phasen, relativ niedriger Doppelbrechung, sehr hohem spezifischen Widerstand, guter UV- und Temperaturstabilität und geringem Dampfdruck erwünscht.
- 10

Derartige Matrix-Flüssigkristallanzeigen sind bekannt. Als nichtlineare Elemente zur individuellen Schaltung der einzelnen Bildpunkte können beispielsweise aktive Elemente (d.h. Transistoren) verwendet werden. Man spricht dann von einer "aktiven Matrix", wobei man zwei Typen unterscheiden kann:

15

1. MOS (Metal Oxide Semiconductor) oder andere Dioden auf Silizium-Wafer als Substrat.
 2. Dünnschicht-Transistoren (TFT) auf einer Glasplatte als Substrat.
- 20

Die Verwendung von einkristallinem Silizium als Substratmaterial beschränkt die Displaygröße, da auch die modulartige Zusammensetzung verschiedener Teildisplays an den Stößen zu Problemen führt.

25

Bei dem aussichtsreicheren Typ 2, welcher bevorzugt ist, wird als elektro-optischer Effekt üblicherweise der TN-Effekt verwendet. Man unterscheidet zwei Technologien: TFT's aus Verbindungshalbleitern wie z.B. CdSe oder TFT's auf der Basis von polykristallinem oder amorphem Silizium.

30

Die TFT-Matrix ist auf der Innenseite der einen Glasplatte der Anzeige aufgebracht, während die andere Glasplatte auf der Innenseite die transparente Gegenelektrode trägt. Im Vergleich zu der Größe der Bildpunkt-Elektrode ist der TFT sehr klein und stört das Bild praktisch nicht. Diese Technologie kann auch für voll farbtaugliche Bilddarstellungen erweitert werden, wobei ein Mosaik von roten, grünen und blauen Filtern derart angeordnet ist, dass je ein Filterelement einem schaltbaren Bildelement gegenüber liegt.

Die TFT-Anzeigen arbeiten üblicherweise als TN-Zellen mit gekreuzten Polarisatoren in Transmission und sind von hinten beleuchtet.

Der Begriff MFK-Anzeigen umfasst hier jedes Matrix-Display mit integrierten nichtlinearen Elementen, d.h. neben der aktiven Matrix auch Anzeigen mit passiven Elementen wie Varistoren oder Dioden (MIM = Metall-Isolator-Metall).

Derartige MFK-Anzeigen eignen sich insbesondere für TV-Anwendungen (z.B. Taschenfernseher) oder für hochinformativ Displays für Rechneranwendungen (Laptop) und im Automobil- oder Flugzeugbau. Neben Problemen hinsichtlich der Winkelabhängigkeit des Kontrastes und der Schaltzeiten resultieren bei MFK-Anzeigen Schwierigkeiten bedingt durch einen nicht ausreichend hohen spezifischen Widerstand der Flüssigkristallmischungen [TOGASHI, S., SEKIGUCHI, K., TANABE, H., YAMAMOTO, E., SORIMACHI, K., TAJIMA, E., WATANABE, H., SHIMIZU, H., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984: A 210-288 Matrix LCD Controlled by Double Stage Diode Rings, p. 141 ff, Paris; STROMER, M., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984: Design of Thin Film Transistors for Matrix Addressing of Television Liquid Crystal Displays, p. 145 ff, Paris]. Mit abnehmendem Widerstand verschlechtert sich der Kontrast einer MFK-Anzeige und es kann das Problem der "after image elimination" auftreten. Da der spezifische Widerstand der Flüssigkristallmischung durch Wechselwirkung mit den inneren Oberflächen der Anzeige im allgemeinen über die Lebenszeit einer MFK-Anzeige abnimmt, ist ein hoher (Anfangs)-Widerstand sehr

5 wichtig, um akzeptable Standzeiten zu erhalten. Insbesondere bei low-volt-Mischungen war es bisher nicht möglich, sehr hohe spezifische Widerstände zu realisieren. Weiterhin ist es wichtig, dass der spezifische Widerstand eine möglichst geringe Zunahme bei steigender Temperatur sowie nach Temperatur- und/oder UV-Belastung zeigt. Besonders nachteilig sind auch die Tieftemperatureigenschaften der Mischungen aus dem Stand der Technik. Gefordert wird, dass auch bei tiefen Temperaturen keine Kristallisation und/oder smektische Phasen auftreten und die Temperaturabhängigkeit der Viskosität möglichst gering ist. Die MFK-Anzeigen aus dem Stand der Technik genügen somit nicht den heutigen Anforderungen.

10 Es besteht somit immer noch ein großer Bedarf nach MFK-Anzeigen mit sehr hohem spezifischen Widerstand bei gleichzeitig großem Arbeitstemperaturbereich, kurzen Schaltzeiten auch bei tiefen Temperaturen und
15 niedriger Schwellenspannung, die diese Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße zeigen.

Bei TN-(Schadt-Helfrich)-Zellen sind Medien erwünscht, die folgende Vorteile in den Zellen ermöglichen:

- 20
- erweiterter nematischer Phasenbereich (insbesondere zu tiefen Temperaturen)
 - 25 - Schaltbarkeit bei extrem tiefen Temperaturen (out-door-use, Automobil, Avionik)
 - erhöhte Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung (längere Lebensdauer)

30 Mit den aus dem Stand der Technik zur Verfügung stehenden Medien ist es nicht möglich, diese Vorteile unter gleichzeitigem Erhalt der übrigen Parameter zu realisieren.

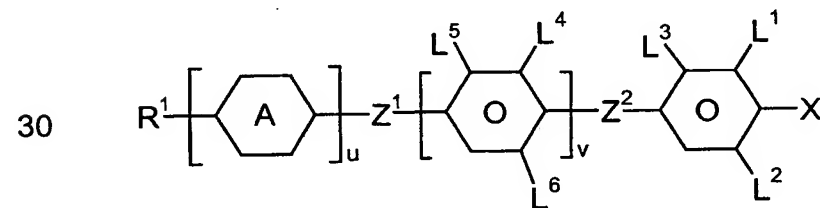
35

Bei höher verdrehten Zellen (STN) sind Medien erwünscht, die eine höhere Multiplexierbarkeit und/oder kleinere Schwellenspannungen und/oder breitere nematische Phasenbereiche (insbesondere bei tiefen Temperaturen) ermöglichen. Hierzu ist eine weitere Ausdehnung des zur Verfügung stehenden Parameterraumes (Klärpunkt, Übergang smektisch-nematisch bzw. Schmelzpunkt, Viskosität, dielektrische Größen, elastische Größen) dringend erwünscht.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, Medien insbesondere für derartige MFK-, TN- oder STN-Anzeigen bereitzustellen, die die oben angegebenen Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße, und vorzugsweise gleichzeitig sehr hohe spezifische Widerstände und niedrige Schwellenspannungen aufweisen. Insbesondere ist es möglich mit den Verbindungen der Formel I low V_{th} -Mischungen herzustellen, die ein sehr gutes γ_1 /Klärpunkt-Verhältnis sowie relativ niedrige Δn -Werte aufweisen. Insbesondere sind die erfindungsgemäßen Mischungen für low Δn -Anwendungen geeignet. Die erfindungsgemäßen Mischungen finden vorzugsweise in reflektiven und transflektiven Anwendungen ihren Einsatz.


Es wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe gelöst werden kann, wenn man in Anzeigen erfindungsgemäße Medien verwendet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit positiver oder negativer dielektrischer Anisotropie, dadurch gekennzeichnet, dass es eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I



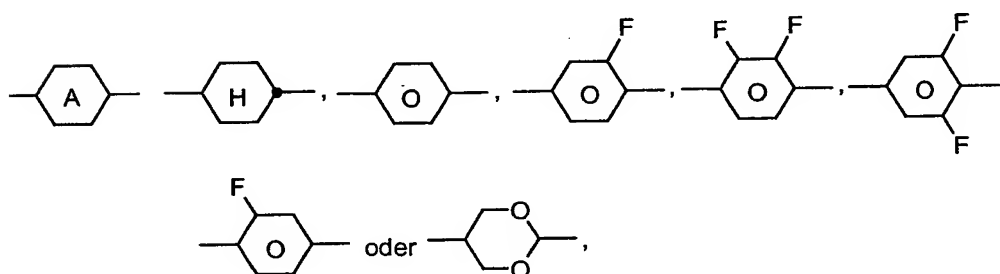
enthält,

35 worin

R^1 einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF_3 oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, , -CH=CH-, -C≡C-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- so ersetzt sein können, dass O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

5

10



15

L^{1-6} jeweils unabhängig voneinander H oder F,

Z^1 und Z^2 jeweils unabhängig voneinander -COO- oder CF_2O -, wobei $Z^1 \neq Z^2$ ist,

20

X F, Cl, CN, OCN, NCS, SCN, SF_5 , unsubstituierter Alkyl- oder Alkoxyrest, halogenierter Alkylrest, halogenierter Alkenylrest, halogenierter Alkoxyrest oder halogenierter Alkenyloxyrest mit bis zu 6 C-Atomen, und

25

u 1 oder 2, und

v 1 oder 2

bedeuten.

30

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin die Verbindungen der Formel I. Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Medien zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber

35

auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren.

5

Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil.

10

Falls R^1 einen Alkylrest oder einen Alkoxyrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeutet demnach bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Heptoxy, ferner, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Methoxy, Octoxy, Nonoxy, Decoxy oder Undecoxy.

15

20

Oxaalkyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2- (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl.

25

Falls R^1 einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH_2 -Gruppe durch $-CH=CH-$ ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders bevorzugt Vinyl, Prop-1- oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl.

30

35

Falls R^1 einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH_2 -Gruppe durch $-O-$ und eine durch $-CO-$ ersetzt ist, so sind diese bevorzugt benachbart. Somit beinhalten diese eine Acyloxygruppe $-CO-O-$ oder eine Oxycarbonylgruppe

-O-CO-. Vorzugsweise sind diese geradkettig und haben 2 bis 6 C-Atome. Sie bedeuten demnach besonders bevorzugt Acetyloxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetyloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 3-Acetyloxypropyl, 3-Propionyloxypropyl, 4-Acetyloxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxycarbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)propyl, 4-(Methoxycarbonyl)-butyl.

Falls R^1 einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH_2 -Gruppe durch unsubstituiertes oder substituiertes $-CH=CH-$ und eine benachbarte CH_2 -Gruppe durch CO oder CO-O oder O-CO ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 4 bis 12 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders bevorzugt Acryloyloxy-methyl, 2-Acryloyloxyethyl, 3-Acryloyloxypropyl, 4-Acryloyloxybutyl, 5-Acryloyloxy-pentyl, 6-Acryloyloxyhexyl, 7-Acryloyloxyheptyl, 8-Acryloyloxyoctyl, 9-Acryloyloxy-nonyl, 10-Acryloyloxydecyl, Methacryloyloxymethyl, 2-Methacryloyloxyethyl, 3-Methacryloyloxypropyl, 4-Methacryloyloxybutyl, 5-Methacryloyloxy-pentyl, 6-Methacryloyloxyhexyl, 7-Methacryloyloxyheptyl, 8-Methacryloyloxyoctyl, 9-Methacryloyloxy-nonyl.

Falls R^1 einen einfach durch CN oder CF_3 substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig. Die Substitution durch CN oder CF_3 ist in beliebiger Position möglich.

Falls R^1 einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig und Halogen ist vorzugsweise F oder Cl. Bei Mehrfachsubstitution ist Halogen vorzugsweise F. Die resultierenden Reste schließen auch perfluorierte Reste ein. Bei Einfachsubstitution kann der Fluor- oder Chlorsubstituent in beliebiger Position sein, vorzugsweise jedoch in ω -Position.

Verbindungen der Formel I, die über für Polymerisationsreaktionen geeignete Flügelgruppen R^1 verfügen, eignen sich zur Darstellung flüssigkristallinen Polymeren.

5 Verbindungen der Formel I mit verzweigten Flügelgruppen R^1 können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Smektische Verbindungen dieser Art eignen sich als Komponenten für ferroelektrische Materialien.

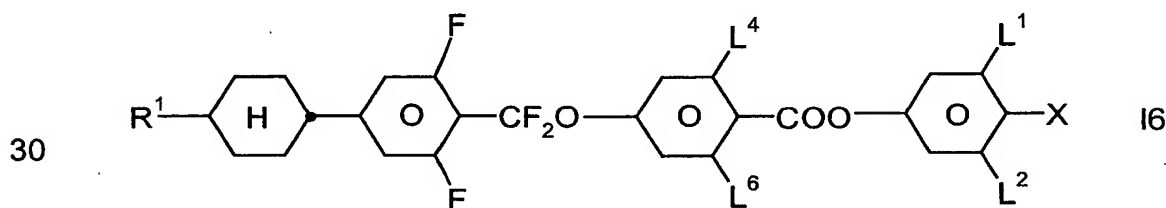
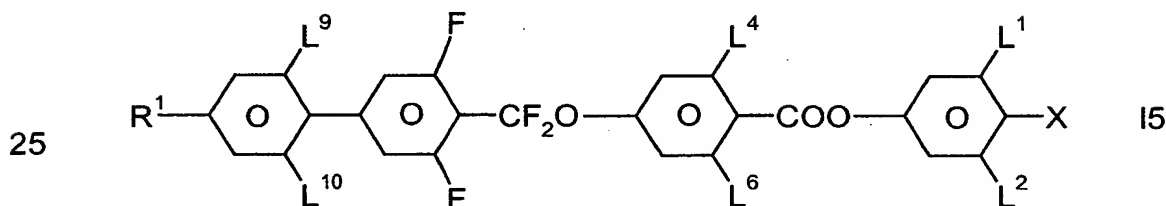
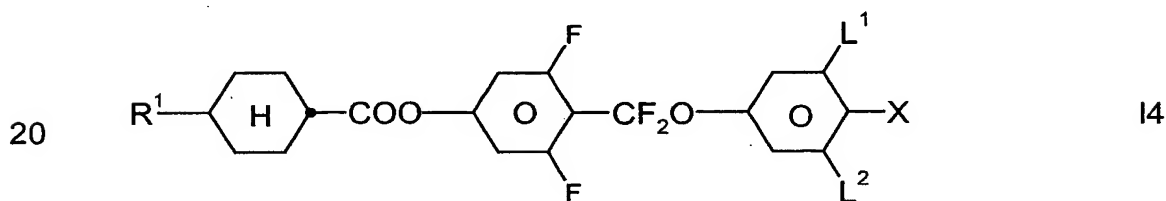
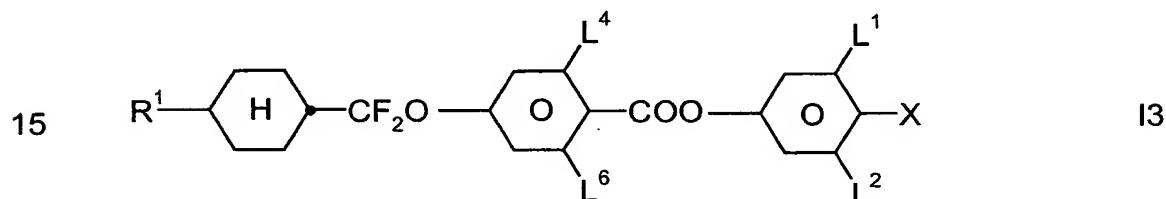
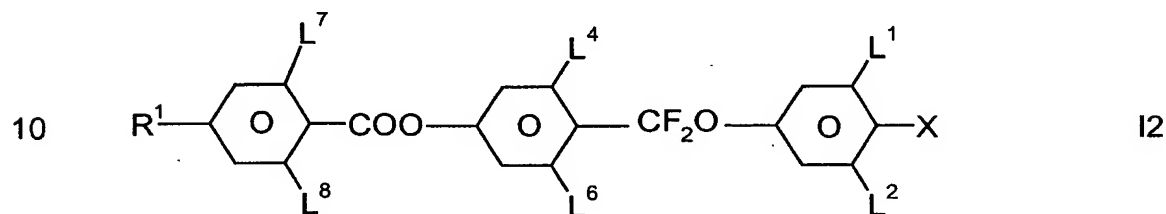
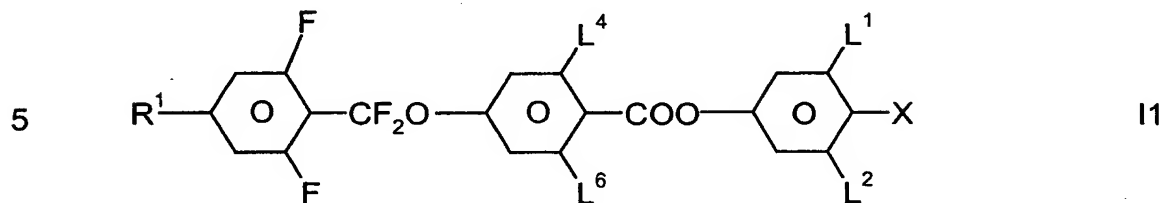
10 Verbindungen der Formel I mit S_A -Phasen eignen sich beispielsweise für thermisch adressierte Displays.

Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste R^1 sind Isopropyl, 15 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 1-Methylheptoxy.

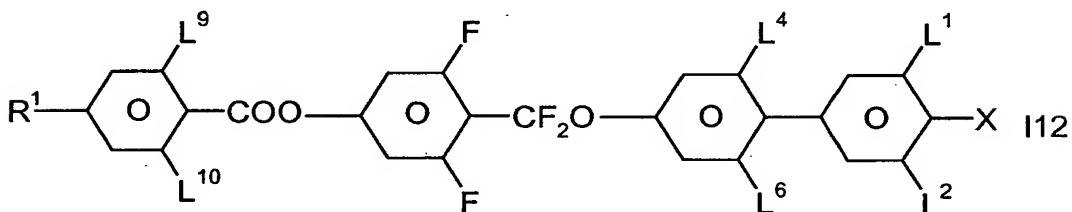
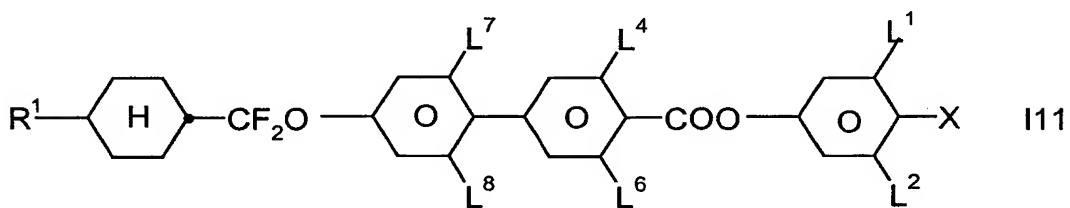
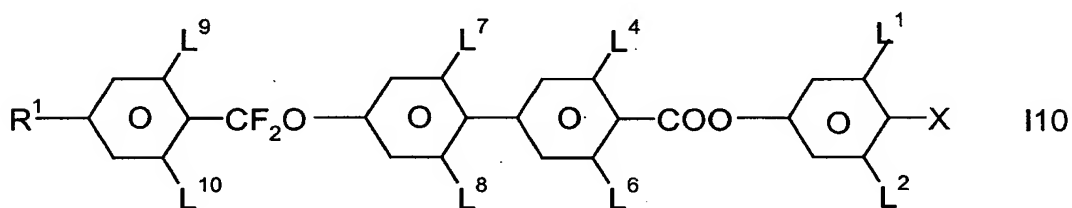
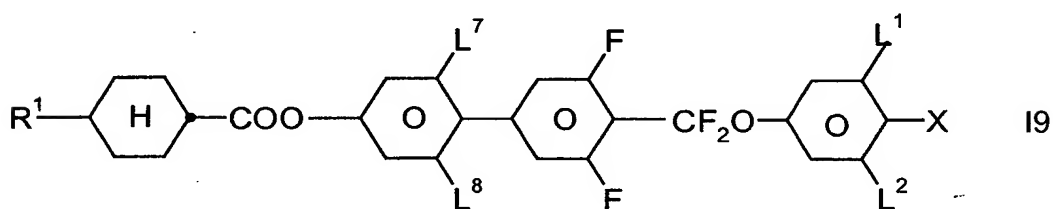
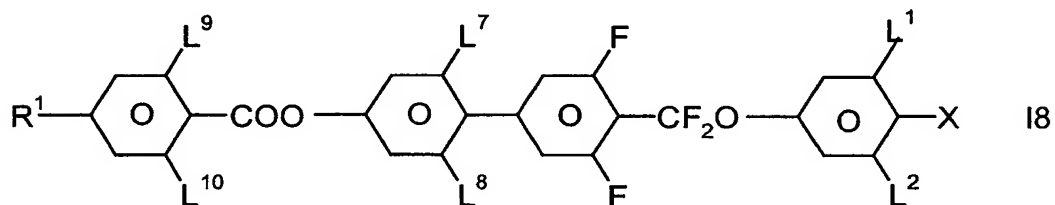
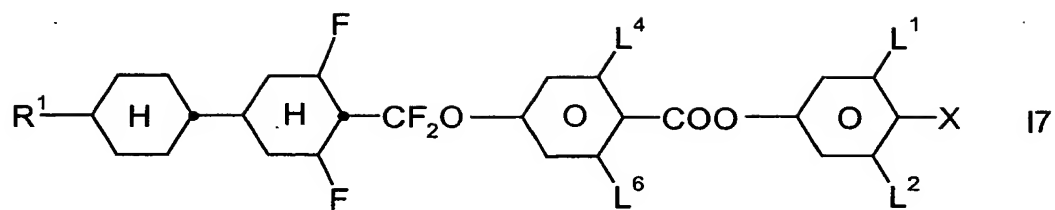
20 Falls R^1 einen Alkylrest darstellt, in dem zwei oder mehr CH_2 -Gruppen durch -O- und/oder -CO-O- ersetzt sind, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er verzweigt und hat 3 bis 12 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders bevorzugt Bis-carboxy-methyl, 2,2-Bis-carboxy-ethyl, 3,3-Bis-carboxy-propyl, 4,4-Bis-carboxy-butyl, 5,5-Bis-carboxy-pentyl, 6,6-Bis-carboxy-hexyl, 7,7-Bis-carboxy-heptyl, 8,8-Bis-carboxy-octyl, 9,9-Bis-carboxy-nonyl, 10,10-Bis-carboxy-decyl, Bis-(methoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(methoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(methoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(methoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(methoxycarbonyl)-pentyl, 6,6-Bis-(methoxycarbonyl)-hexyl, 7,7-Bis-(methoxycarbonyl)-heptyl, 8,8-Bis-(methoxycarbonyl)-octyl, Bis-(ethoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(ethoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(ethoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(ethoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(ethoxycarbonyl)-hexyl.

35

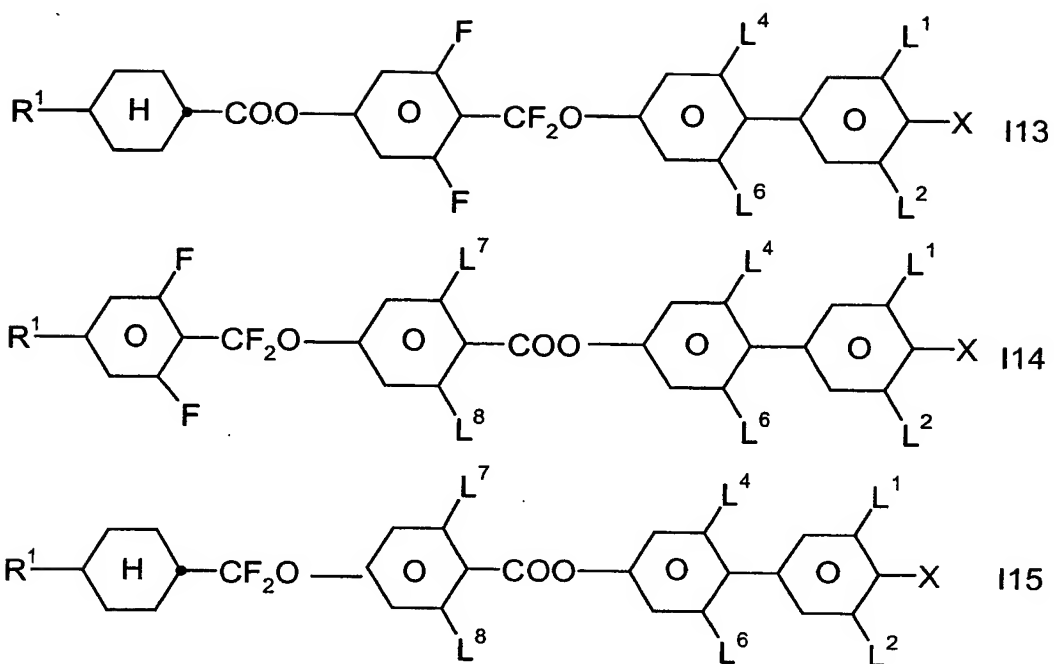
Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind ausgewählt aus der Gruppe der folgenden Unterformeln I1 bis I15



- 11 -



35

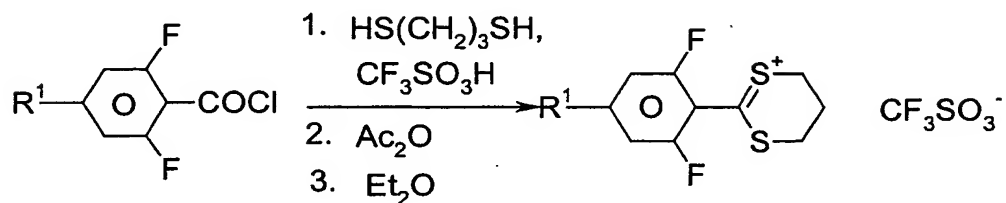


Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

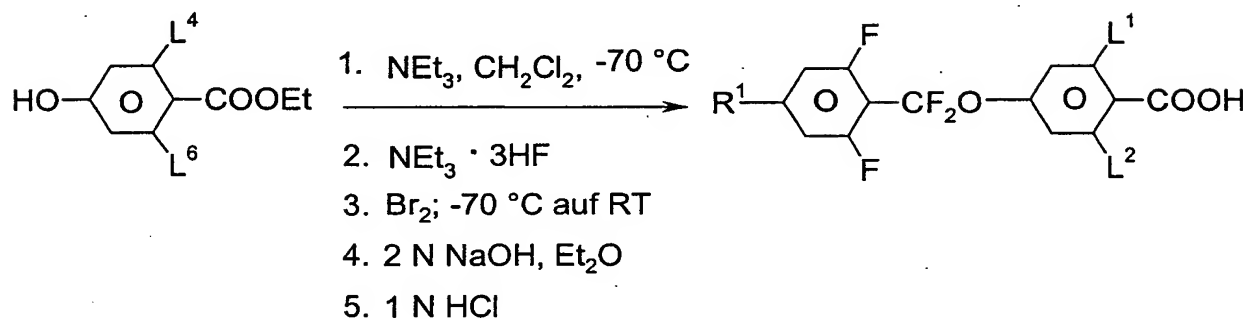
Vorzugsweise werden die Verbindungen der Formel I wie folgt hergestellt:

Schema 1

5

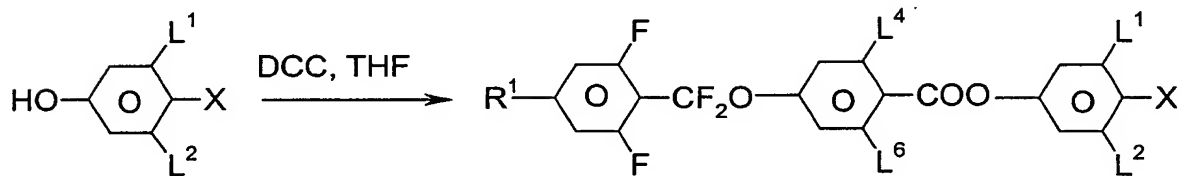


10



15

20

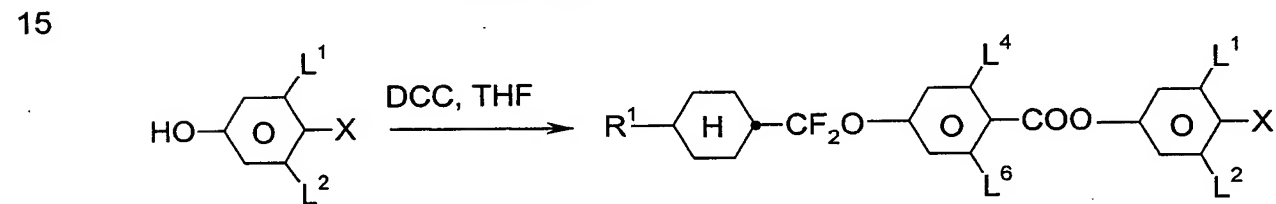
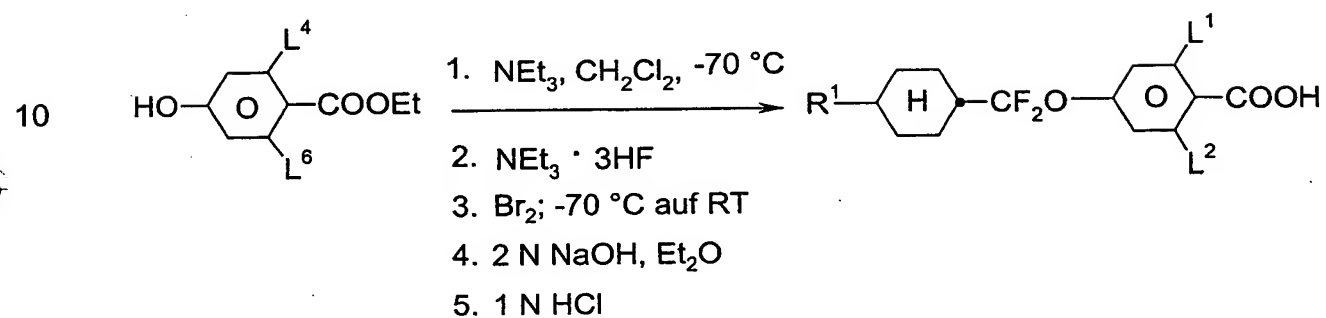
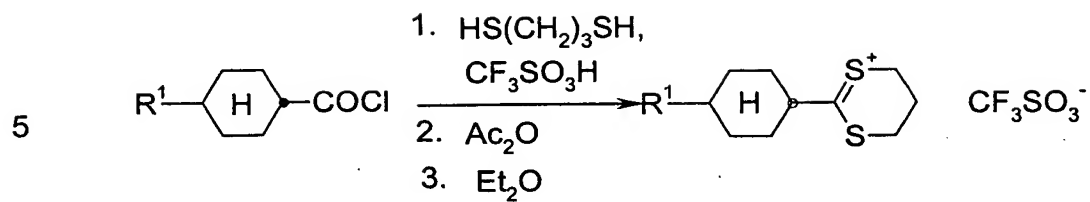


25

30

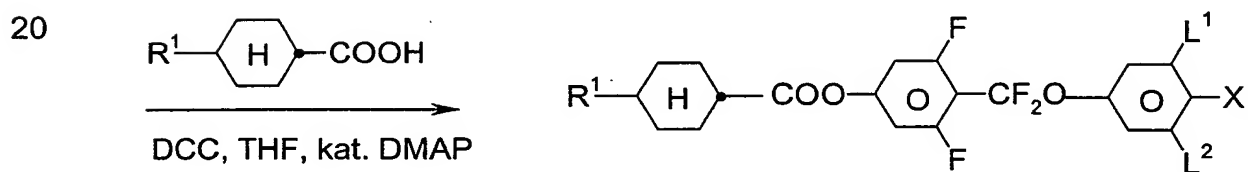
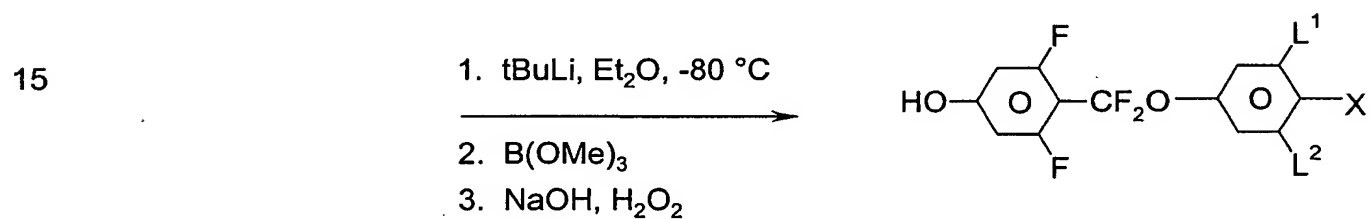
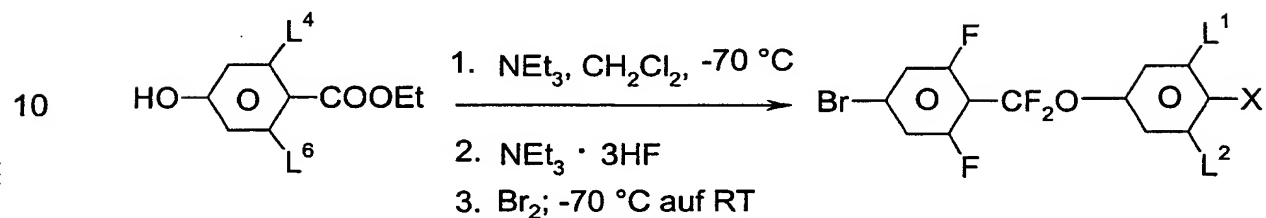
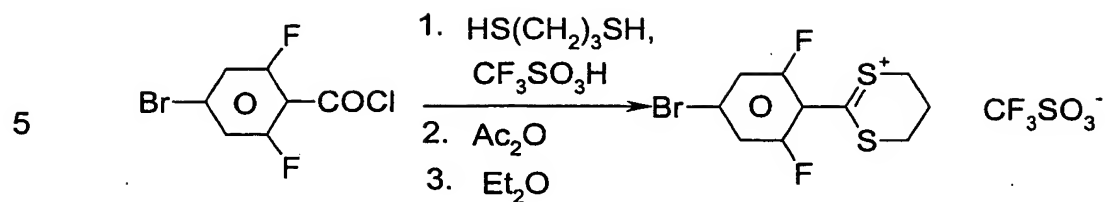
35

Schema 2



30

35

Schema 3

25

30

35

5 Gegenstand der Erfindung sind auch elektrooptische Anzeigen (insbesondere STN- oder MFK-Anzeigen mit zwei planparallelen Trägerplatten, die mit einer Umrandung eine Zelle bilden, integrierten nicht-linearen Elementen zur Schaltung einzelner Bildpunkte auf den Trägerplatten und einer in der Zelle befindlichen nematischen Flüssigkristallmischung mit positiver dielektrischer Anisotropie und hohem spezifischem Widerstand), die derartige Medien enthalten sowie die Verwendung dieser Medien für elektrooptische Zwecke. Die erfindungsgemäßen Mischungen sind neben reflektiven Anwendungen ebenfalls für IPS-Anwendungen (In Plane Switching), OCB-Anwendungen (Optically controlled birefringence) und 10 VA-Anwendungen (Vertical Alignment) geeignet.

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen eine bedeutende Erweiterung des zur Verfügung stehenden Parameterraumes.

15 Die erzielbaren Kombinationen aus Klärpunkt, Rotationsviskosität γ_1 , kleinen Δn und dielektrischer Anisotropie übertreffen bei weitem bisherige Materialien aus dem Stand der Technik.

20 Die Forderung nach hohem Klärpunkt, nematischer Phase bei tiefer Temperatur sowie einem hohen $\Delta\epsilon$ konnte bislang nur unzureichend erfüllt werden. Systeme wie z.B. MLC-6424 weisen zwar ähnliche Eigenschaften wie die erfindungsgemäßen Mischungen auf, besitzen aber deutlich schlechtere Werte für die Rotationsviskosität γ_1 .

25 Andere Mischungs-Systeme besitzen vergleichbare Fließviskositäten ν_{20} und Werte von $\Delta\epsilon$, weisen jedoch nur Klärpunkte in der Gegend von 60 °C auf.

30 Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen es bei Beibehaltung der nematischen Phase bis -20 °C, vorzugsweise bis -30 °C, und besonders bevorzugt bis -40 °C, Klärpunkte oberhalb 80 °C, vorzugsweise oberhalb 90 °C, und besonders bevorzugt oberhalb 100 °C, gleichzeitig dielektrische Anisotropiewerte $\Delta\epsilon \geq 6$, vorzugsweise ≥ 8 und einen hohen Wert für den spezifischen Widerstand zu erreichen, wodurch 35

hervorragende STN- und MFK-Anzeigen erzielt werden können. Insbesondere sind die Mischungen durch kleine Operationsspannungen gekennzeichnet. Die TN-Schwellen liegen unterhalb von 2,0 V, vorzugsweise unterhalb von 1,8 V, und besonders bevorzugt unterhalb von 1,7 V.

5

10

15

20

25

Es versteht sich, dass durch geeignete Wahl der Komponenten der erfindungsgemäßen Mischungen auch höhere Klärpunkte (z.B. oberhalb 110 °C) bei höheren Schwellenspannung oder niedrigere Klärpunkte bei niedrigeren Schwellenspannungen unter Erhalt der anderen vorteilhaften Eigenschaften realisiert werden können. Ebenso können bei entsprechend wenig erhöhten Viskositäten Mischungen mit größerem $\Delta\epsilon$ und somit geringeren Schwellen erhalten werden. Die erfindungsgemäßen MFK-Anzeigen arbeiten vorzugsweise im ersten Transmissionsminimum nach Gooch und Tarry [C.H. Gooch und H.A. Tarry, Electron. Lett. 10, 2-4, 1974; C.H. Gooch und H.A. Tarry, Appl. Phys., Vol. 8, 1575-1584, 1975], wobei hier neben besonders günstigen elektrooptischen Eigenschaften wie z.B. hohe Steilheit der Kennlinie und geringe Winkelabhängigkeit des Kontrastes (DE-PS 30 22 818) bei gleicher Schwellenspannung wie in einer analogen Anzeige im zweiten Minimum eine kleinere dielektrische Anisotropie ausreichend ist. Hierdurch lassen sich unter Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen im ersten Minimum deutlich höhere spezifische Widerstände verwirklichen als bei Mischungen mit Cyanverbindungen. Der Fachmann kann durch geeignete Wahl der einzelnen Komponenten und deren Gewichtsanteilen mit einfachen Routinemethoden die für eine vorgegebene Schichtdicke der MFK-Anzeige erforderliche Doppelbrechung einstellen.

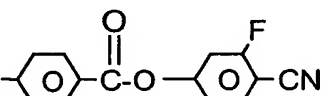
30

Die Fließviskosität η_{20} bei 20 °C ist vorzugsweise $< 60 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, besonders bevorzugt $< 50 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Die Rotationsviskosität γ_1 der erfindungsgemäßen Mischungen bei 20 °C ist vorzugsweise $< 180 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, besonders bevorzugt $< 150 \text{ mPa} \cdot \text{s}$. Der nematische Phasenbereich ist vorzugsweise mindestens 90 °C, besonders bevorzugt mindestens 100°. Vorzugsweise erstreckt sich dieser Bereich mindestens von -20° bis +80°.

35

Messungen des "Capacity Holding-ratio" (HR) [S. Matsumoto et al., Liquid Crystals 5, 1320 (1989); K. Niwa et al., Proc. SID Conference, San Francisco, June 1984, p. 304 (1984); G. Weber et al., Liquid Crystals 5, 1381 (1989)] haben ergeben, dass erfindungsgemäße Mischungen enthaltend Verbindungen der Formel I eine deutlich kleinere Abnahme des HR mit steigender Temperatur aufweisen als analoge Mischungen enthaltend anstelle der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I

Cyanophenylcyclohexane der Formel R--CN oder Ester der

Formel R-.

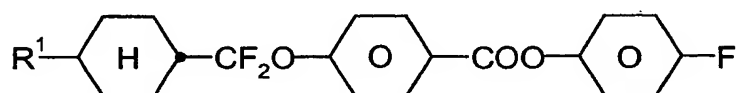
Auch die UV-Stabilität der erfindungsgemäßen Mischungen ist erheblich besser, d. h. sie zeigen eine deutlich kleinere Abnahme des HR unter UV-Belastung.

Vorzugsweise basieren die erfindungsgemäßen Medien auf mehreren (vorzugsweise zwei oder mehr) Verbindungen der Formel I, d.h. der Anteil dieser Verbindungen ist 5-95 %, vorzugsweise 10-60 % und besonders bevorzugt im Bereich von 15-50 %.

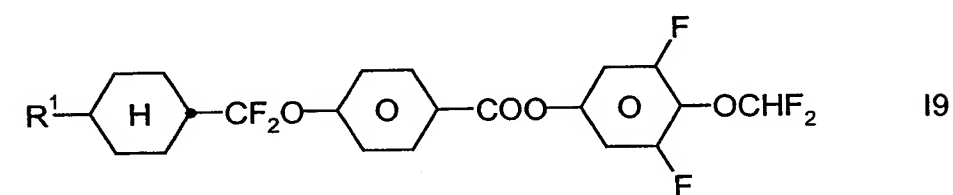
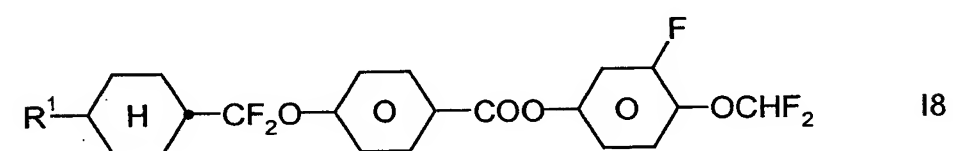
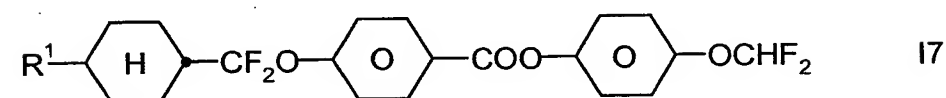
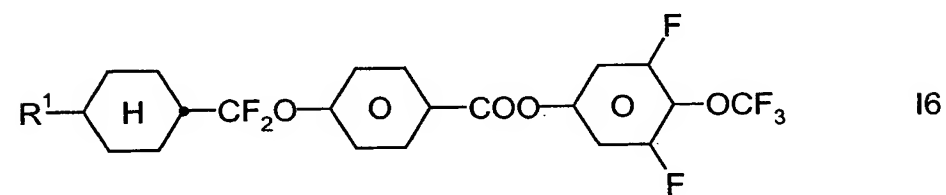
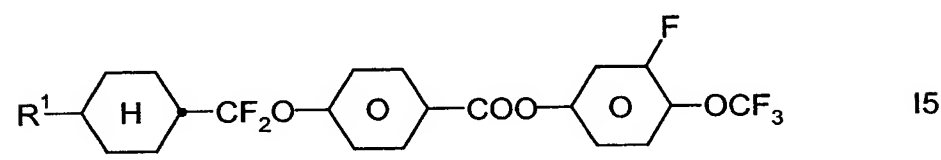
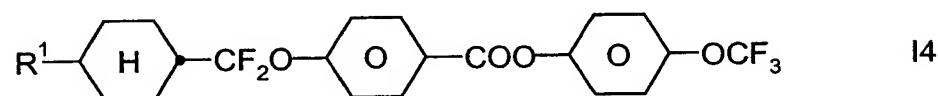
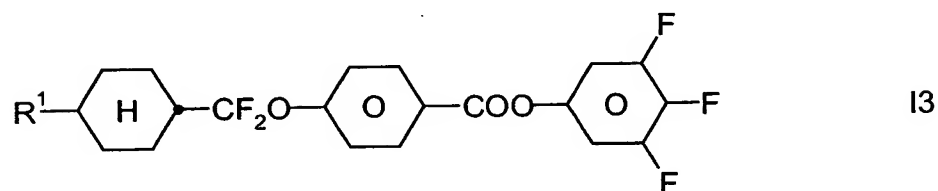
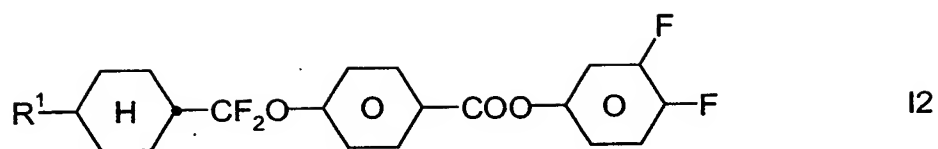
Die einzelnen Verbindungen der Formeln II bis XVIII und deren Unterformeln, die in den erfindungsgemäßen Medien verwendet werden können, sind entweder bekannt, oder sie können analog zu den bekannten Verbindungen hergestellt werden.

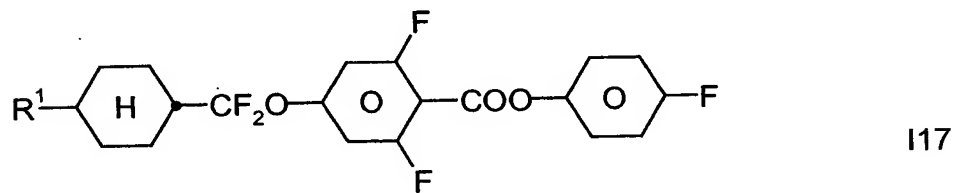
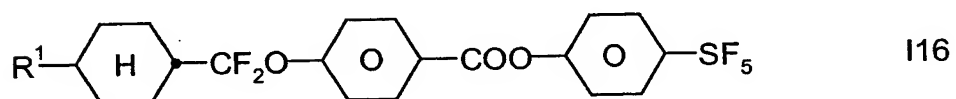
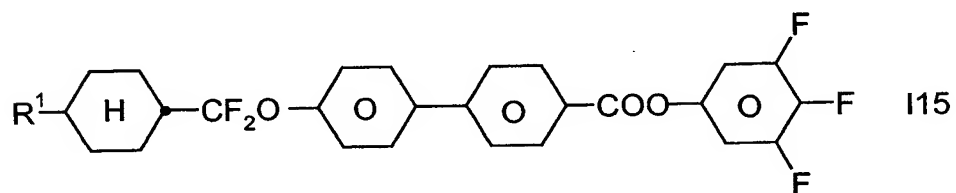
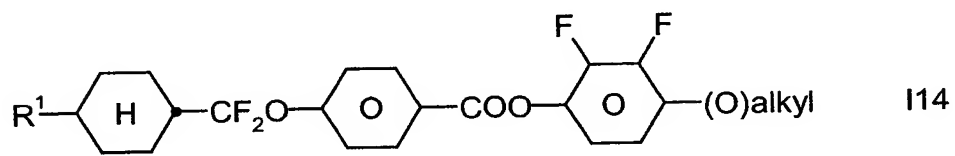
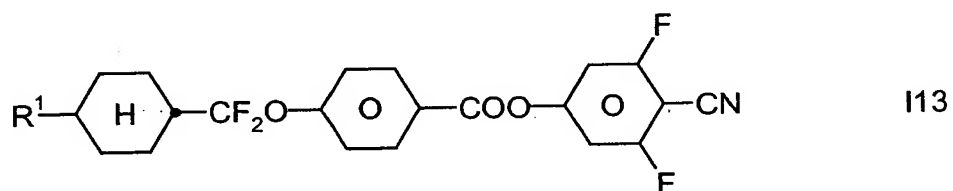
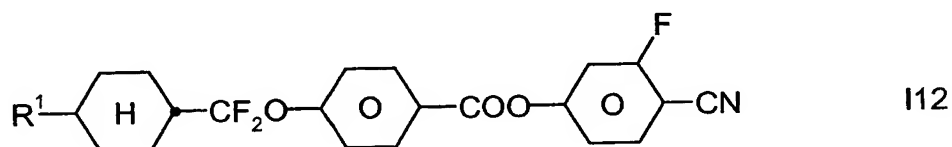
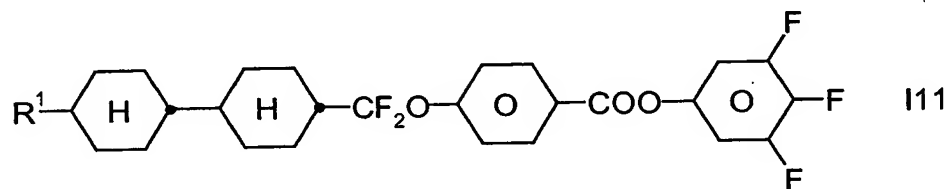
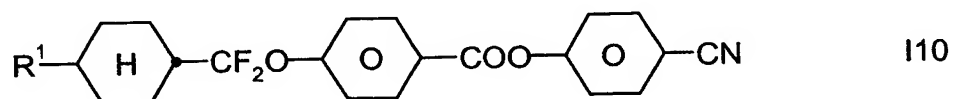
Bevorzugte Ausführungsformen sind im folgenden angegeben:

- Das Medium enthält ein oder mehrere Verbindungen der Formeln I1 bis I32:

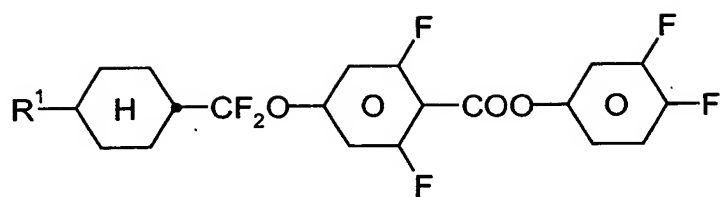


I1

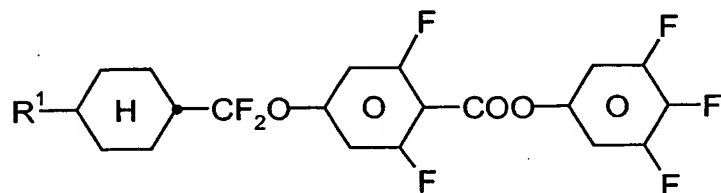




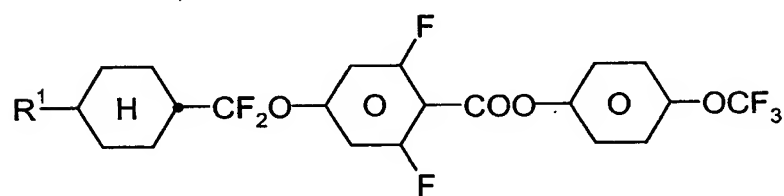
- 21 -



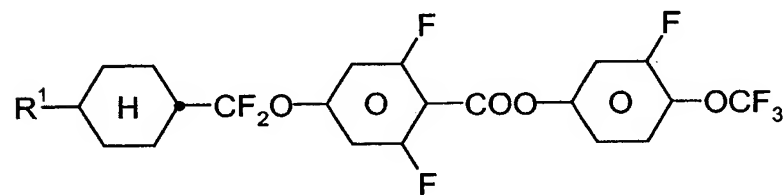
I18



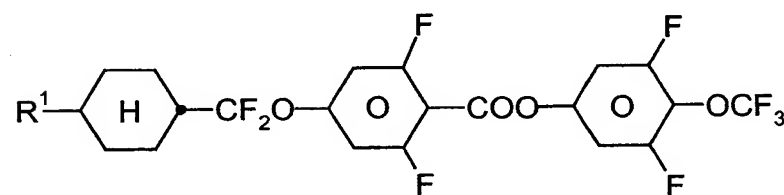
I19



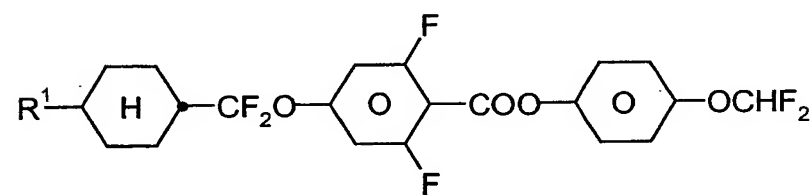
I20



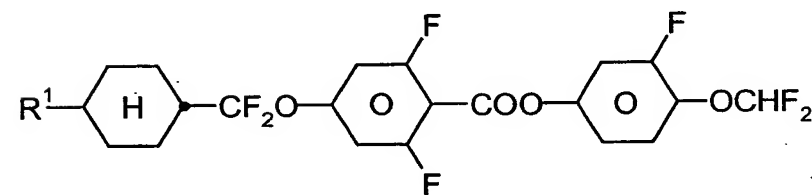
I21



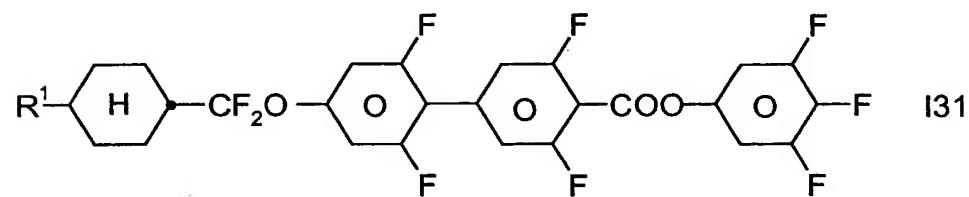
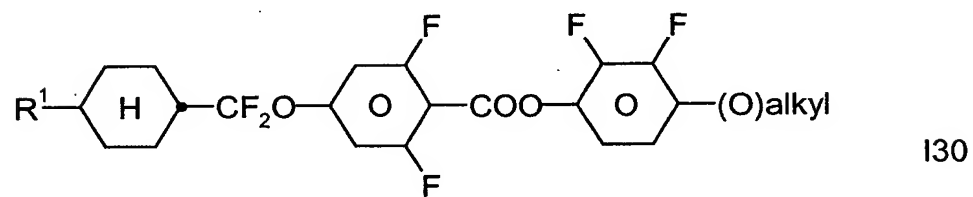
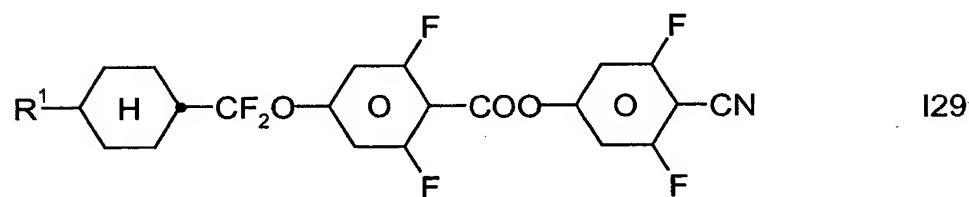
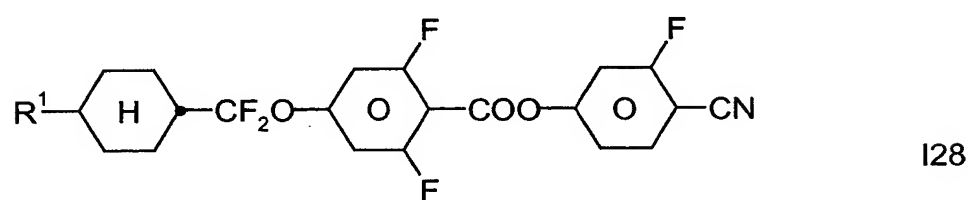
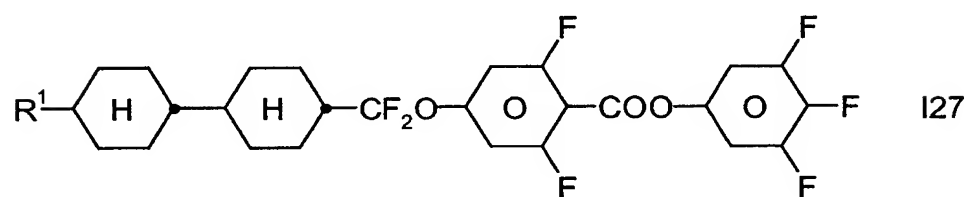
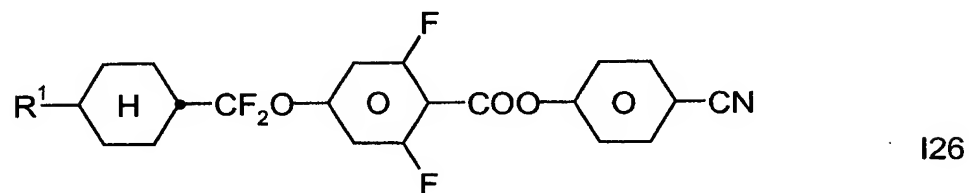
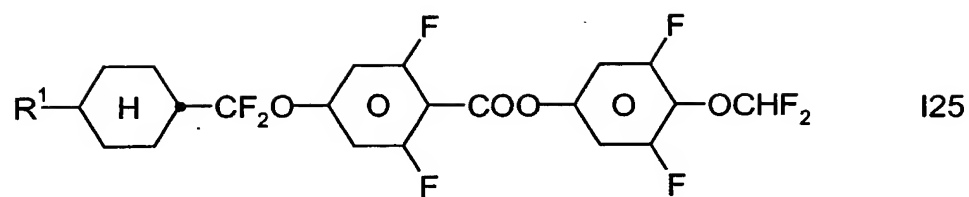
I22

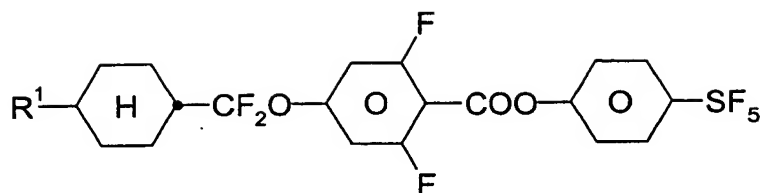


I23



I24





I32

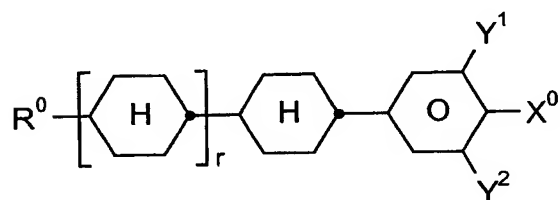
5

- X bedeutet vorzugsweise F, Cl, CN, OCN, NCS, SCN, SF₅, OCH₃, CH₃, OC₂H₅, C₂H₅, OC₃H₇, C₃H₇, CF₃, CF₂H, OCF₃, OCF₂H, OCFHCF₃, OCFHCH₂F, OCFHCHF₂, OCF₂CH₃, OCF₂CH₂F, OCF₂CHF₂, OCF₂CF₂CF₂H, OCF₂CF₂CH₂F, OCFHCF₂CF₃, OCFHCF₂CHF₂, OCFHCFHCF₃, OCH₂CF₂CF₃, OCF₂CF₂CF₃, OCF₂CFHCHF₂, OCF₂CH₂CHF₂, OCFHCF₂CHF₂, OCFHCFHCHF₂, OCFHCH₂CF₃, OCH₂CFHCF₃, OCH₂CF₂CHF₂, OCF₂CFHCH₃, OCF₂CH₂CHF₂, OCFHCF₂CH₃, OCFHCFHCHF₂, OCFHCH₂CF₃, OCH₂CF₂CHF₂, OCH₂CFHCHF₂, OCF₂CH₂CH₃, OCFHCFHCH₃, OCFHCH₂CHF₂, OCH₂CF₂CH₃, OCH₂CFHCHF₂, OCH₂CH₂CHF₂, OCHFCH₂CH₃, OCH₂CFHCH₃, OCH₂CH₂CHF₂, OCCIFCF₃, OCCIFCCIF₂, OCCIFCHF₂, OCFHCCl₂F, OCCIFCHF₂, OCCIFCCIF₂, OCF₂CHCl₂, OCF₂CHCl₂, OCF₂CCl₂F, OCF₂CCIFH, OCF₂CCIF₂, OCF₂CF₂CCIF₂, OCF₂CF₂CCl₂F, OCCIFCF₂CF₃, OCCIFCF₂CHF₂, OCCIFCF₂CCIF₂, OCCIFCFHCF₃, OCCIFCCIFCF₃, OCCl₂CF₂CF₃, OCCIHCF₂CF₃, OCCIFCF₂CF₃, OCCIFCCIFCF₃, OCF₂CCIFCHF₂, OCF₂CF₂CCl₂F, OCF₂CCl₂CHF₂, OCF₂CH₂CCIF₂, OCCIFCF₂CFH₂, OCFHCF₂CCl₂F, OCCIFCFHCHF₂, OCCIFCCIFCF₂H, OCFHCFHCCIF₂, OCCIFCH₂CF₃, OCFHCCl₂CF₃, OCCl₂CFHCF₃, OCH₂CCIFCF₃, OCCl₂CF₂CF₂H, OCH₂CF₂CCIF₂, OCF₂CCIFCH₃, OCF₂CFHCCl₂H, OCF₂CCl₂CFH₂, OCF₂CH₂CCl₂F, OCCIFCF₂CH₃, OCFHCF₂CCl₂H, OCCIFCCIFCHF₂, OCFHCFHCCl₂F, OCCIFCH₂CF₃, OCFHCCl₂CF₃, OCCl₂CF₂CFH₂, OCH₂CF₂CCl₂F, OCCl₂CFHCF₂H, OCCIHCCIFCF₂H, OCF₂CCIHCCIH₂, OCF₂CH₂CCl₂H, OCCIFCFHCH₃, OCF₂CCIFCCl₂H, OCCIFCH₂CFH₂, OCFHCCl₂CFH₂, OCCl₂CF₂CH₃, OCH₂CF₂CCIH₂, OCCl₂CFHCFH₂, OCH₂CCIFCFCl₂, OCH₂CH₂CF₂H, OCCIHCCIHCF₂H, OCH₂CCl₂CF₂H, OCCIFCH₂CH₃, OCFHCH₂CCl₂H, OCCIHCFHCCIH₂, OCH₂CFHCCl₂H, OCCl₂CH₂CF₂H,

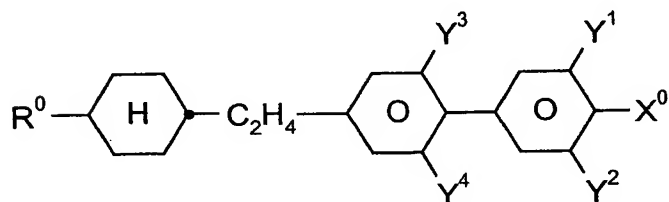
35

OCH₂CCl₂CF₂H, CH=CF₂, OCH=CF₂, CF=CF₂, OCF=CF₂, CF=CHF,
 OCF=CHF, CH=CHF, OCH=CHF, CF₂CH₂CF₃, CF₂CHF₂CF₃,
 insbesondere F, Cl, CN, CF₃, CHF₂, OCF₃, OCHF₂, OCFHCF₃,
 OCFHCHF₂, OCFHCHF₂, OCF₂CH₃, OCF₂CHF₂, OCF₂CHF₂,
 OCF₂CF₂CHF₂, OCF₂CF₂CHF₂, OCFHCF₂CF₃, OCFHCF₂CHF₂,
 OCF₂CF₂CF₃, OCF₂CF₂CClF₂, OCClCF₂CF₃, CH=CF₂, OCH₃,
 OC₂H₅ oder OC₃H₇

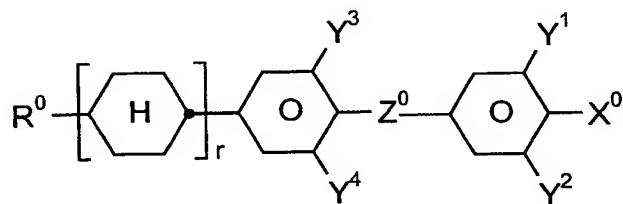
- Das Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln II bis VIII:



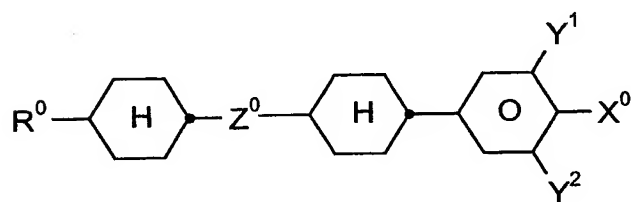
II



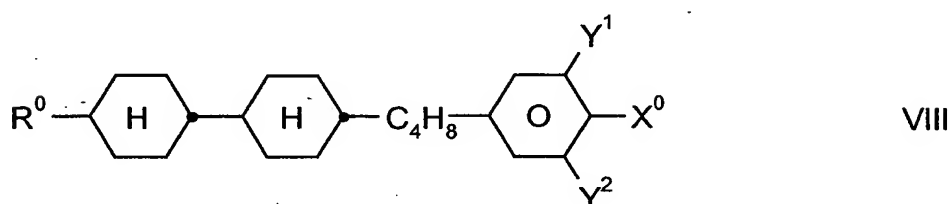
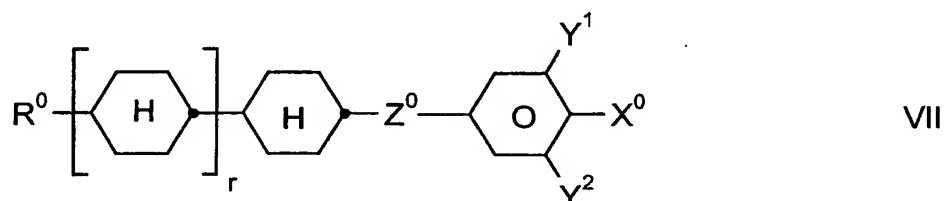
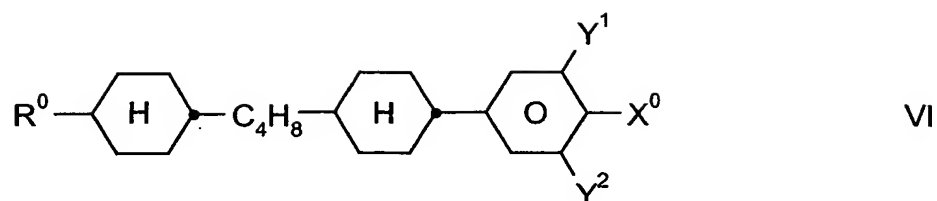
III



IV



V



worin die einzelnen Reste die folgenden Bedeutungen haben:

20

R^0 n-Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 9 C-Atomen

X^0 F, Cl, halogeniertes Alkyl, Alkenyl oder Alkoxy mit 1 bis 6 C-Atomen,

25

Z^0 $-\text{C}_2\text{H}_4-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{OCF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{C}_2\text{F}_4-$,
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ oder CF_2CH_2- ,

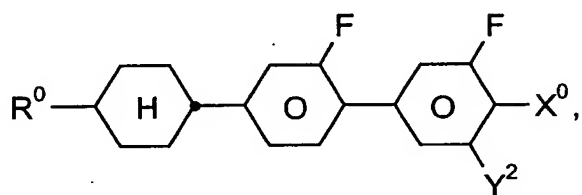
$\text{Y}^1, \text{Y}^2, \text{Y}^3$
 und Y^4 jeweils unabhängig voneinander H oder F,

30

r 0 oder 1,

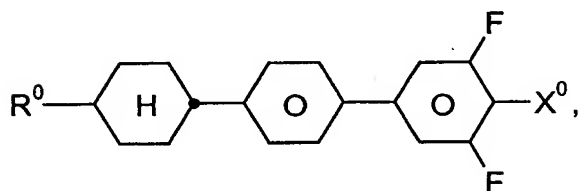
Die Verbindung der Formel IV ist vorzugsweise

5



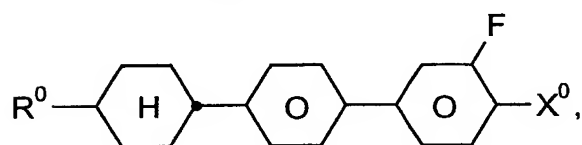
IVa

10



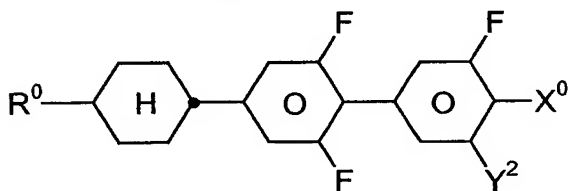
IVb

15



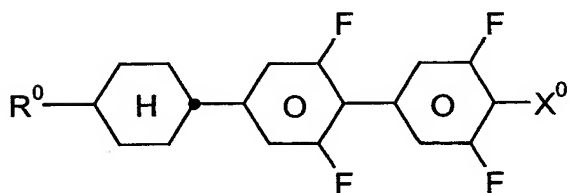
IVc

20



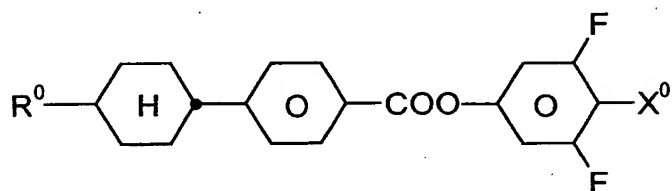
IVd

25



IVe

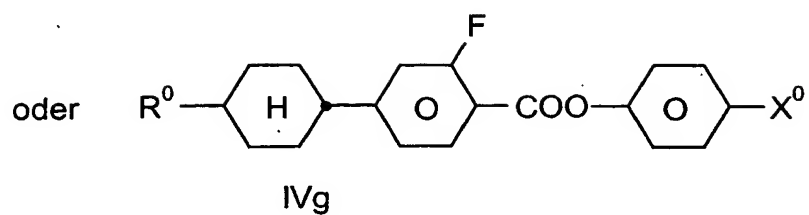
30



IVf

35

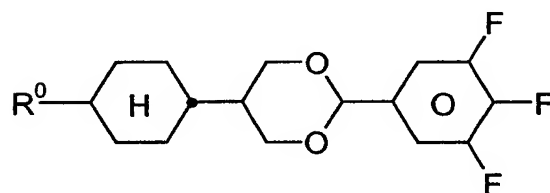
- 27 -



5

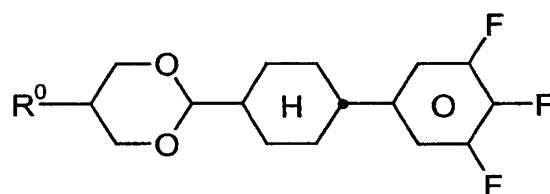
- Das Medium enthält zusätzlich ein oder mehrere Dioxane der Formeln D1 bis D4,

10



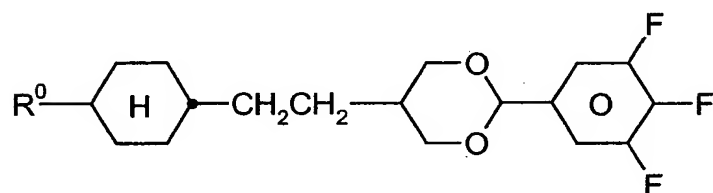
D1

15



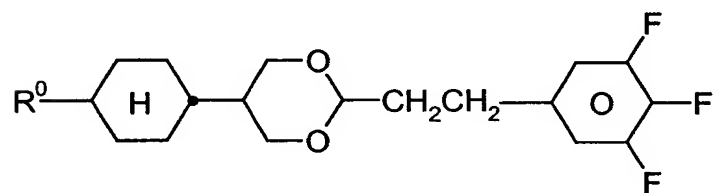
D2

20



D3

25



D4

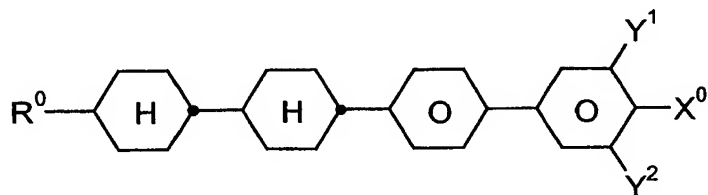
30

worin R⁰ die oben angegebenen Bedeutungen hat.

35

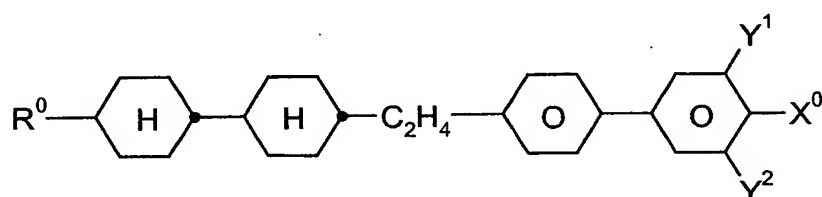
- Das Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln IX bis XVIII:

5



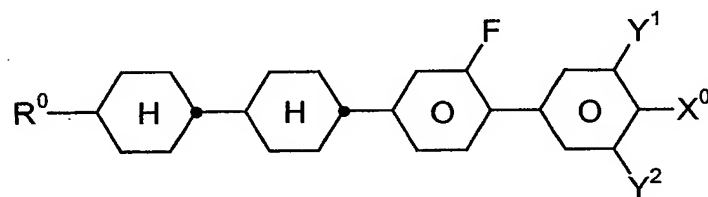
IX

10



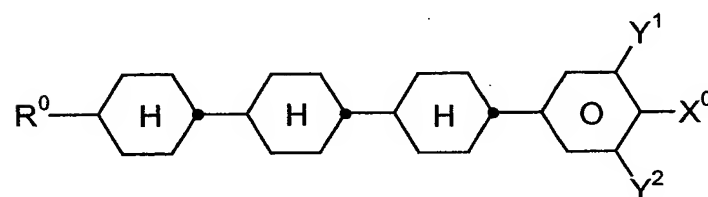
X

15



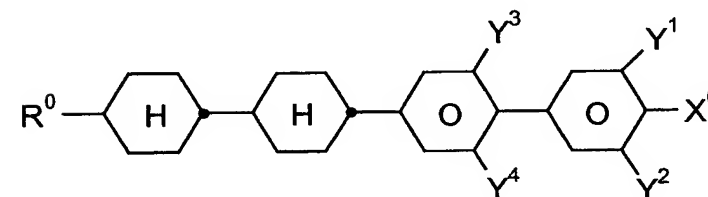
XI

20



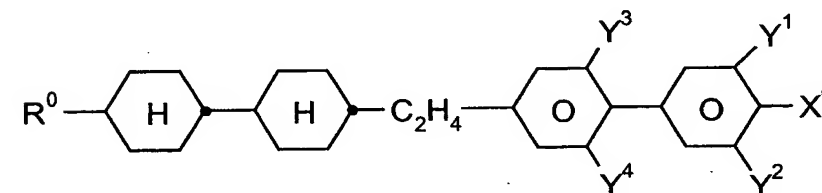
XII

25



XIII

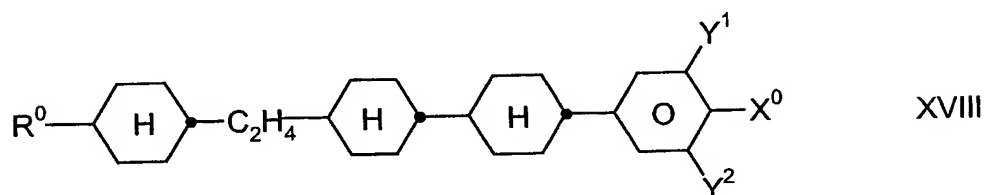
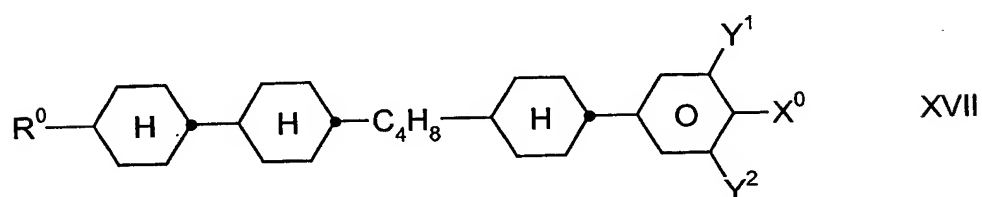
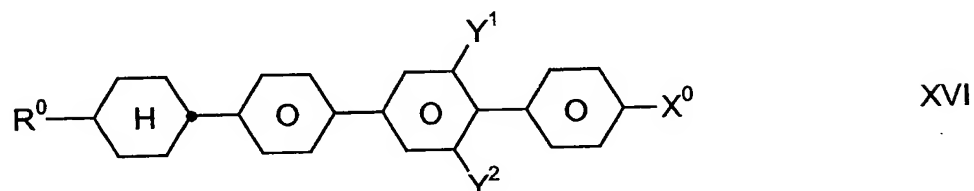
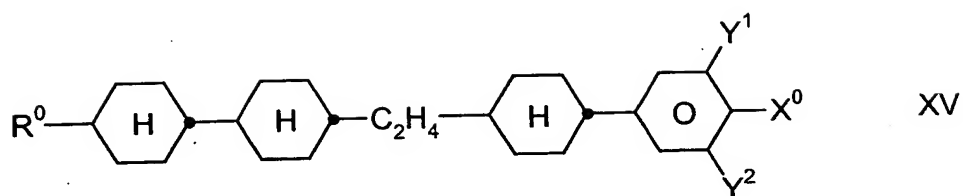
30



XIV

35

- 29 -

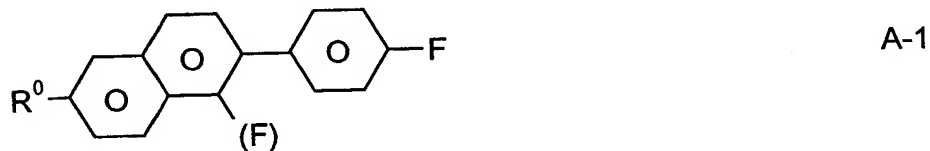


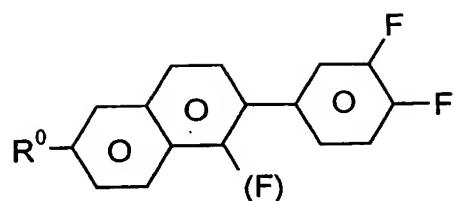
25

worin R^0 , X^0 , Y^1 und Y^2 jeweils unabhängig voneinander eine der in Anspruch 2 angegebenen Bedeutungen haben. Vorzugsweise bedeutet X^0 F, Cl, CF_3 , OCF_3 , $OCHF_2$. R^0 ist vorzugsweise Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 6 C-Atomen.

30

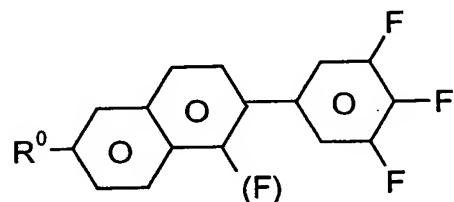
- Das Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen mit annellierten Ringen der Formeln A-1 bis A-6





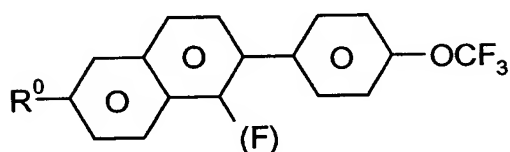
A-2

5



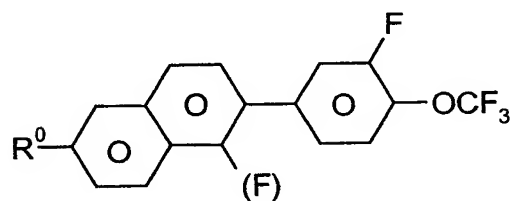
A-3

10



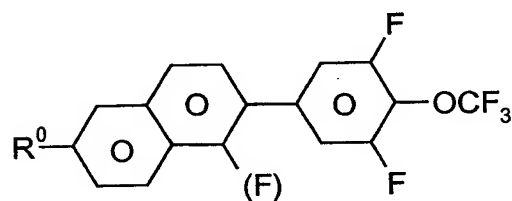
A-4

15



A-5

20



A-6

25

worin R^0 die in Anspruch 2 angegebenen Bedeutungen hat.

- Der Anteil der Verbindungen der Formeln A-1 bis A-6 ist 0-20 Gew.%, vorzugsweise 3-15 Gew.%, insbesondere 3-10 Gew.%.

30

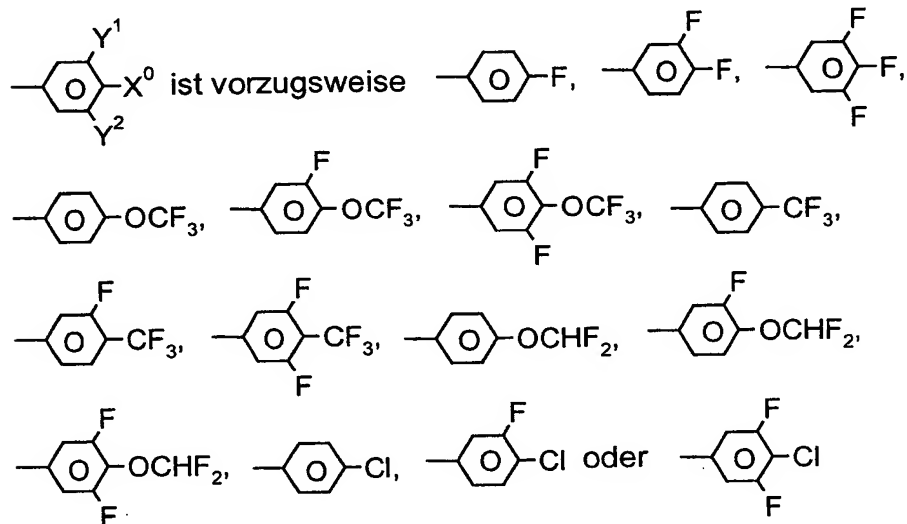
- Der Anteil an Verbindungen der Formeln I bis VIII zusammen beträgt im Gesamtgemisch mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 50 Gew.-%;

35

- Der Anteil an Verbindungen der Formel I beträgt im Gesamtgemisch 1 bis 50 Gew.%, vorzugsweise 2 bis 30 Gew.% und besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.%;

5

- Der Anteil an Verbindungen der Formeln II bis VIII im Gesamtgemisch beträgt 20 bis 80 Gew.%;



20

- Das Medium enthält eine oder mehrere Verbindungen der Formeln II, III, IV, V, VI, VII oder VIII;

- R^0 ist geradkettiges Alkyl oder Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen;

25

- Das Medium besteht im wesentlichen aus Verbindungen der Formeln I bis VIII;

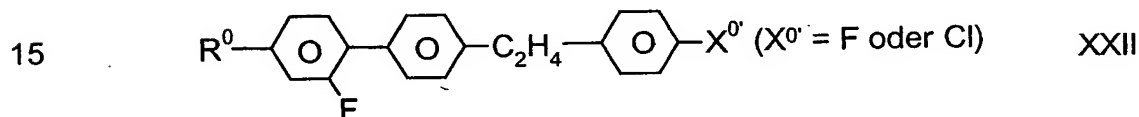
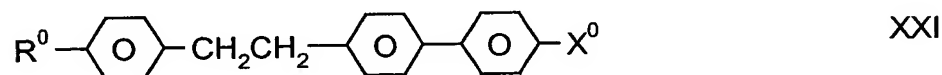
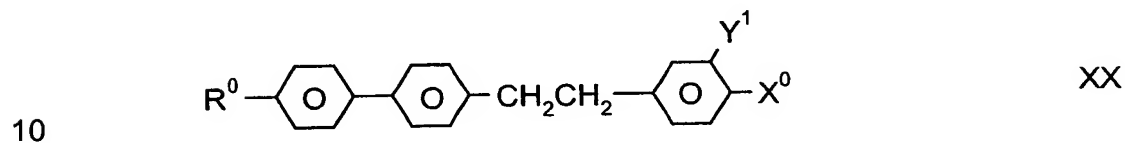
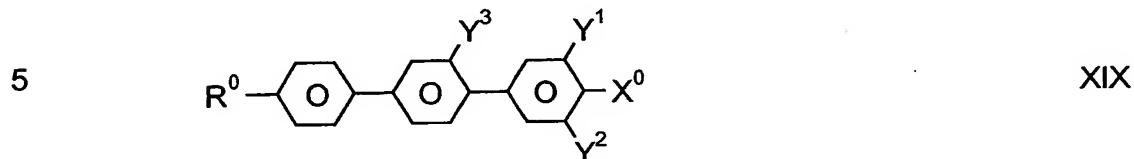
- Das Medium enthält vorzugsweise ein, zwei oder drei Verbindungen der Formel I;

30

- Das Medium enthält ein Gemisch aus Verbindungen der Formel I, worin R^1 Methyl, Ethyl, $\text{n-C}_3\text{H}_7$, $\text{n-C}_4\text{H}_9$, $\text{n-C}_5\text{H}_{11}$ oder $\text{n-C}_6\text{H}_{13}$ bedeutet;

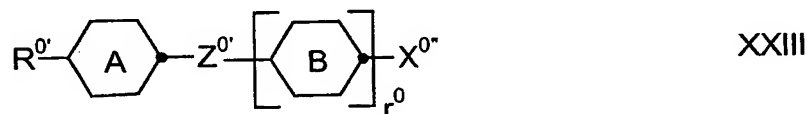
35

- Das Medium enthält weitere Verbindungen, vorzugsweise ausgewählt aus der folgenden Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln XIX bis XXII:



20 worin R⁰, X⁰, Y¹, Y² und Y³ die oben angegebene Bedeutung haben und die 1,4-Phenylenringe durch Methyl, CN, Chlor oder Fluor substituiert sein können. Vorzugsweise sind die 1,4-Phenylenringe ein- oder mehrfach durch Fluoratome substituiert.

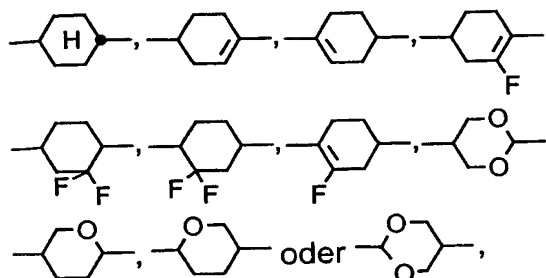
- 25 - Das Medium enthält vorzugsweise carbocyclische Zweikernverbindungen der Formel XXIII



30 wobei



jeweils unabhängig voneinander,



Z^0 Einfachbindung, $-C_2H_4-$, $-C_4H_8-$, $-COO-$, $-CH_2O-$, $-OCH_2-$,
 $-O-CO-$, $-CF_2O-$ oder $-OCF_2-$,

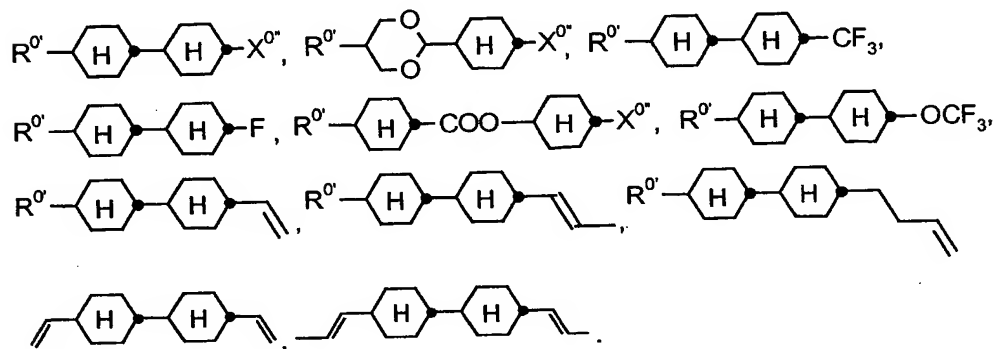
r^0 1 oder 2,

R^0 die für R^0 angegebenen Bedeutungen haben, und

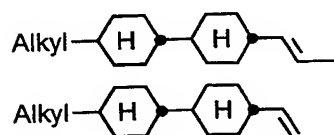
$X^{0''}$ OCF_3 , F, Cl, CF_3 , Alkyl, Alkoxy oder Alkenyl

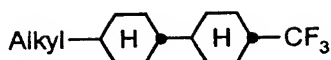
bedeuten.

Bevorzugte Unterformeln der Formel XXIII sind



Ganz besonders bevorzugte Unterformeln der Formel XXIII sind





wobei

5 Alkyl ein geradkettiger Alkylrest mit 1-8 C-Atomen, insbesondere mit 2-5 C-Atomen ist.

- Das Medium enthält vorzugsweise zwei oder drei Verbindungen der Formel XXIII.

10 - Der Anteil der Verbindungen der Formel XXIII im erfindungsgemäßen Medium beträgt 5-40 Gew.%, insbesondere 5-35 Gew.%.

- Das Gewichtsverhältnis I: (II + III + IV + V + VI + VII + VIII) ist vorzugsweise 1 : 10 bis 10 : 1.

15 - Das Medium besteht im wesentlichen aus Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln I bis XVIII.

20 Der Ausdruck "Alkyl" umfasst geradkettige und verzweigte Alkylgruppen mit 1-7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl und Heptyl. Gruppen mit 2-5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

25 Der Ausdruck "Alkenyl" umfasst geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen mit 2-7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen. Besonders Alkenylgruppen sind C₂-C₇-1E-Alkenyl, C₄-C₇-3E-Alkenyl, C₅-C₇-4-Alkenyl, C₆-C₇-5-Alkenyl und C₇-6-Alkenyl, insbesondere C₂-C₇-1E-Alkenyl, C₄-C₇-3E-Alkenyl und C₅-C₇-4-Alkenyl. Beispiele bevorzugter Alkenylgruppen sind Vinyl, 1E-Propenyl, 1E-Butenyl, 1E-Pentenyl, 1E-Hexenyl, 1E-Heptenyl, 3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 3E-Heptenyl, 4-Pentenyl, 4Z-Hexenyl, 4E-Hexenyl, 4Z-Heptenyl, 5-Hexenyl, 6-Heptenyl und dergleichen. Gruppen mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

35

Der Ausdruck "Fluoralkyl" umfasst vorzugsweise geradkettige Gruppen mit endständigem Fluor, d.h. Fluormethyl, 2-Fluorethyl, 3-Fluorpropyl, 4-Fluorbutyl, 5-Fluorpentyl, 6-Fluorhexyl und 7-Fluorheptyl. Andere Positionen des Fluors sind jedoch nicht ausgeschlossen.

- 5 Der Ausdruck "Oxaalkyl" umfasst vorzugsweise geradkettige Reste der Formel $C_nH_{2n+1}-O-(CH_2)_m$, worin n und m jeweils unabhängig voneinander 1 bis 6 bedeuten. Vorzugsweise ist n = 1 und m 1 bis 6.

10 Es wurde gefunden, dass bereits ein relativ geringer Anteil an Verbindungen der Formel I im Gemisch mit üblichen Flüssigkristallmaterialien, insbesondere jedoch mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel II, III, IV, V, VI, VII und/oder VIII zu einer beträchtlichen Erniedrigung der Schwellenspannung und zu niedrigen Werten für die Doppelbrechung führt, wobei gleichzeitig breite nematische Phasen mit tiefen Übergangs-
15 temperaturen smektisch-nematisch beobachtet werden, wodurch die Lagerstabilität verbessert wird. Bevorzugt sind insbesondere Mischungen, die neben einer oder mehreren Verbindungen der Formel I eine oder mehrere Verbindungen der Formel IV enthalten, insbesondere Verbindungen der Formel IVa und/oder IVd, worin X^0 F, $OCHF_2$ oder OCF_3
20 bedeutet. Die Verbindungen der Formeln I bis VIII sind farblos, stabil und untereinander und mit anderen Flüssigkristallmaterialien gut mischbar. Weiterhin zeichnen sich die erfindungsgemäßen Mischungen durch sehr hohe Klärpunkte aus, wobei die Werte für die Rotationsviskosität γ_1 vergleichsweise niedrig sind.

25 Durch geeignete Wahl der Bedeutungen von R^0 und X^0 können die Ansprechzeiten, die Schwellenspannung, die Steilheit der Transmissionskennlinien etc. in gewünschter Weise modifiziert werden. Beispielsweise führen 1E-Alkenylreste, 3E-Alkenylreste, 2E-Alkenyloxyreste und dergleichen in der Regel zu kürzeren Ansprechzeiten, verbesserten nematischen Tendenzen und einem höheren Verhältnis der elastischen Konstanten k_{33} (bend) und k_{11} (splay) im Vergleich zu Alkyl- bzw. Alkoxyresten.
30 4-Alkenylreste, 3-Alkenylreste und dergleichen ergeben im allgemeinen tiefere Schwellenspannungen und kleinere Werte von k_{33}/k_{11} im Vergleich
35 zu Alkyl- und Alkoxyresten.

5 Eine -CH₂CH₂-Gruppe führt im allgemeinen zu höheren Werten von k_{33}/k_{11} im Vergleich zu einer einfachen Kovalenzbindung. Höhere Werte von k_{33}/k_{11} ermöglichen z.B. flachere Transmissionskennlinien in TN-Zellen mit 90° Verdrillung (zur Erzielung von Grautönen) und steilere Transmissionskennlinien in STN-, SBE- und OMI-Zellen (höhere Multiplexierbarkeit) und umgekehrt.

10 Das optimale Mengenverhältnis der Verbindungen der Formeln I und II + III + IV + V + VI + VII + VIII hängt weitgehend von den gewünschten Eigenschaften, von der Wahl der Komponenten der Formeln I, II, III, IV, V, VI, VII und/oder VIII und von der Wahl weiterer gegebenenfalls vorhandener Komponenten ab. Geeignete Mengenverhältnisse innerhalb des oben angegebenen Bereichs können von Fall zu Fall leicht ermittelt werden.

15 Die Gesamtmenge an Verbindungen der Formeln I bis XVIII in den erfindungsgemäßen Gemischen ist nicht kritisch. Die Gemische können daher eine oder mehrere weitere Komponenten enthalten zwecks Optimierung verschiedener Eigenschaften. Der beobachtete Effekt auf die Ansprechzeiten und die Schwellenspannung ist jedoch in der Regel umso größer je höher die Gesamtkonzentration an Verbindungen der Formeln I bis XVIII ist.

25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Medien Verbindungen der Formel II bis VIII (vorzugsweise II, III und/oder IV, insbesondere IVa), worin X⁰ F, OCF₃, OCHF₂, OCH=CF₂, OCF=CF₂ oder OCF₂-CF₂H bedeutet. Eine günstige synergistische Wirkung mit den Verbindungen der Formel I führt zu besonders vorteilhaften Eigenschaften. Insbesondere Mischungen enthaltend Verbindungen der Formel I und der Formel IVa zeichnen sich durch ihre niedrigen Schwellenspannungen aus.

30 Der Aufbau der erfindungsgemäßen MFK-Anzeige aus Polarisatoren, Elektrodengrundplatten und Elektroden mit Oberflächenbehandlung entspricht der für derartige Anzeigen üblichen Bauweise. Dabei ist der Begriff der üblichen Bauweise hier weit gefasst und umfasst auch alle

35

Abwandlungen und Modifikationen der MFK-Anzeige, insbesondere auch Matrix-Anzeigeelemente auf Basis poly-Si TFT oder MIM.

5 Ein wesentlicher Unterschied der erfindungsgemäßen Anzeigen zu den bisher üblichen auf der Basis der verdrehten nematischen Zelle besteht jedoch in der Wahl der Flüssigkristallparameter der Flüssigkristallschicht.

10 Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren Flüssigkristallmischungen erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel wird die gewünschte Menge der in geringerer Menge verwendeten Komponenten in der den Hauptbestandteil ausmachenden Komponenten gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Es ist auch möglich, Lösungen der Komponenten in einem organischen Lösungsmittel, z.B. in Aceton, Chloroform oder Methanol, zu mischen und das Lösungsmittel nach Durchmischung wieder zu entfernen, beispielsweise durch Destillation.

15 Die Dielektrika können auch weitere, dem Fachmann bekannte und in der Literatur beschriebene Zusätze enthalten. Beispielsweise können 0-15 % pleochroitische Farbstoffe oder chirale Dotierstoffe zugesetzt werden.

20 C bedeutet eine kristalline, S eine smektische, S_C eine smektisch C, N eine nematische und I die isotrope Phase.

25 V_{10} bezeichnet die Spannung für 10 % Transmission (Blickrichtung senkrecht zur Plattenoberfläche). t_{on} bezeichnet die Einschaltzeit und t_{off} die Ausschaltzeit bei einer Betriebsspannung entsprechend dem 2fachen Wert von V_{10} . Δn bezeichnet die optische Anisotropie und n_o den Brechungsindex. $\Delta\epsilon$ bezeichnet die dielektrische Anisotropie ($\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$, wobei $\epsilon_{||}$ die Dielektrizitätskonstante parallel zu den Moleküllängsachsen und ϵ_{\perp} die Dielektrizitätskonstante senkrecht dazu bedeutet). Die elektro-
30 optischen Daten wurden in einer TN-Zelle im 1. Minimum (d.h. bei einem $d \cdot \Delta n$ -Wert von $0,5 \mu m$) bei $20^\circ C$ gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird. Die optischen Daten wurden bei $20^\circ C$ gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird.

35

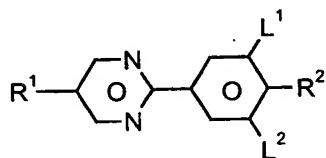
In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Acronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabellen A und B erfolgt. Alle Reste C_nH_{2n+1} und C_mH_{2m+1} sind geradkettige Alkylreste mit n bzw. m C-Atomen; n und m bedeuten vorzugsweise 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7. Die Codierung gemäß Tabelle B versteht sich von selbst. In Tabelle A ist nur das Acronym für den Grundkörper angegeben. Im Einzelfall folgt getrennt vom Acronym für den Grundkörper mit einem Strich ein Code für die Substituenten R^1 , R^2 , L^1 und L^2 :

	Code für R^1 , R^2 , L^1 , L^2	R^1	R^2	L^1	L^2
	nm	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H
	nOm	C_nH_{2n+1}	OC_mH_{2m+1}	H	H
5	nO.m	OC_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H
	n	C_nH_{2n+1}	CN	H	H
	nN.F	C_nH_{2n+1}	CN	H	F
	nF	C_nH_{2n+1}	F	H	H
	nOF	OC_nH_{2n+1}	F	H	H
10	nCl	C_nH_{2n+1}	Cl	H	H
	nF.F	C_nH_{2n+1}	F	H	F
	nF.F.F	C_nH_{2n+1}	F	F	F
	nCF ₃	C_nH_{2n+1}	CF ₃	H	H
15	nOCF ₃	C_nH_{2n+1}	OCF ₃	H	H
	nOCF ₂	C_nH_{2n+1}	OCHF ₂	H	H
	nS	C_nH_{2n+1}	NCS	H	H
	rVsN	$C_rH_{2r+1}-CH=CH-C_sH_{2s-}$	CN	H	H
	rEsN	$C_rH_{2r+1}-O-C_sH_{2s-}$	CN	H	H
20	nAm	C_nH_{2n+1}	$COOC_mH_{2m+1}$	H	H
	nOCCF ₂ .F.F	C_nH_{2n+1}	OCH_2CF_2H	F	F
	V-n	$CH_2=CH$	C_nH_{2n+1}	H	H

Bevorzugte Mischungskomponenten des erfindungsgemäßen Mischungskonzeptes finden sich in den Tabellen A und B:

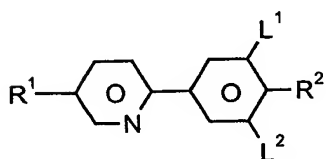
Tabelle A:

5



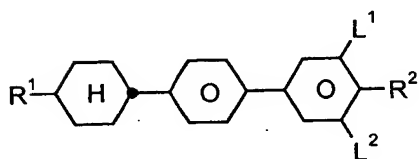
PYP

10



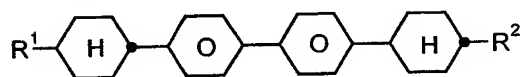
PYRP

15



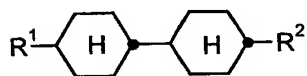
BCH

20



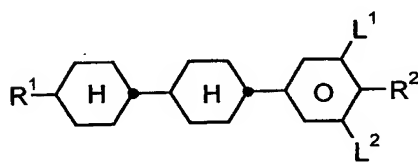
CBC

25



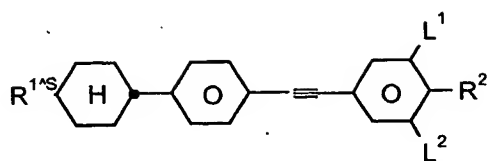
CCH

30

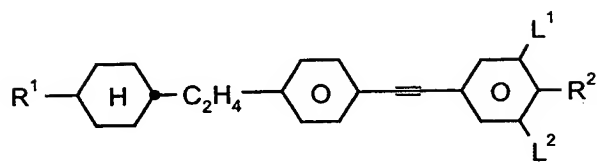


CCP

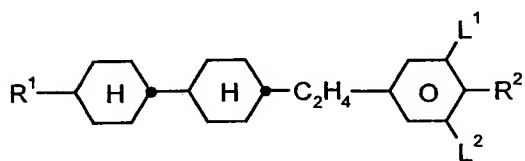
35

**CPTP**

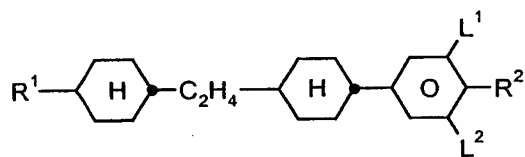
5

**CEPTP**

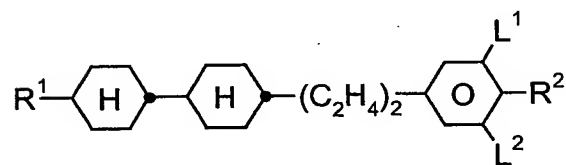
10

**ECCP**

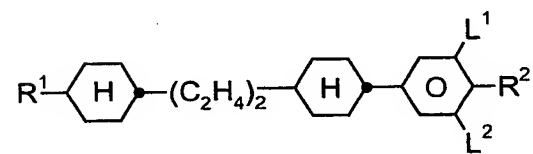
15

**CECP**

20

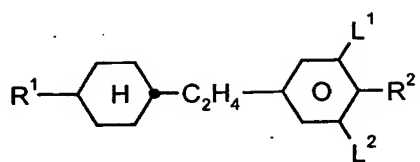
**CCEEP**

25

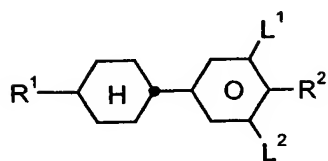
**CEECP**

30

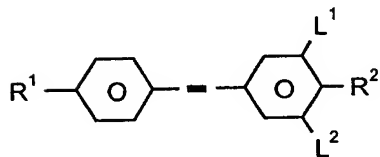
35

**EPCH**

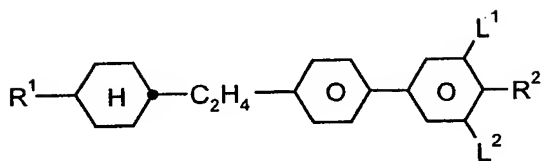
5

**PCH**

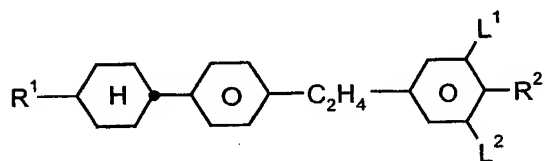
10

**PTP**

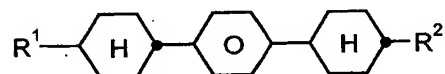
15

**BECH**

20

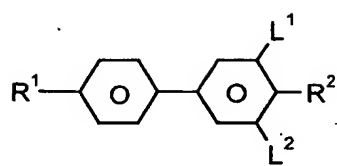
**EBCH**

25

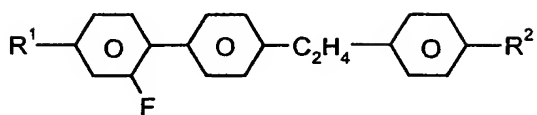
**CPC**

30

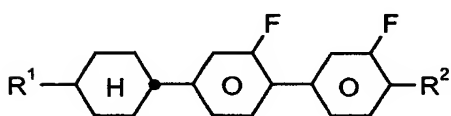
35

**B**

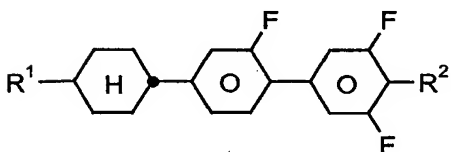
5

**FET-nF**

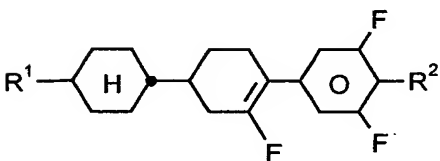
10

**CGG**

15

**CGU**

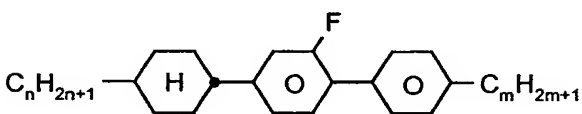
20

**CFU**

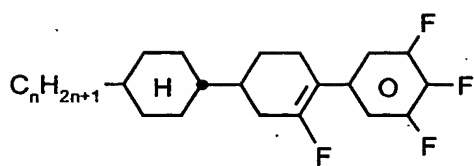
25

Tabelle B:

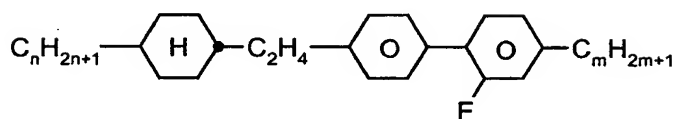
30

**BCH-n.Fm**

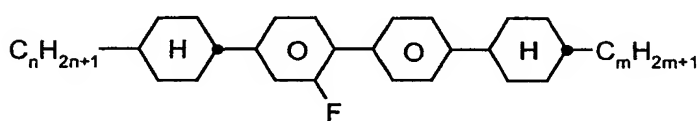
35

**CFU-n-F**

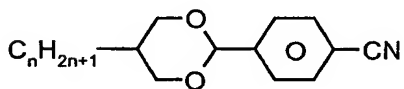
5

**Inm**

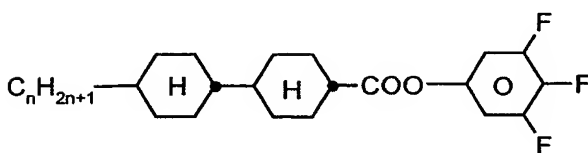
10

**CBC-nmF**

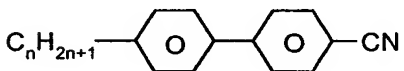
15

**PDX-n**

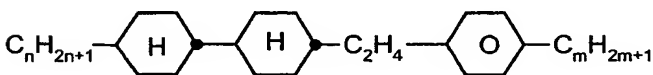
20

**CCZU-n-F**

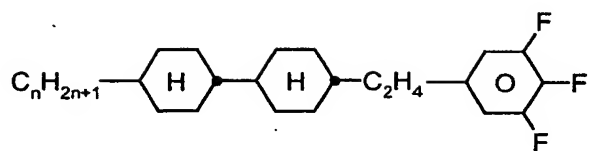
25

**K3n**

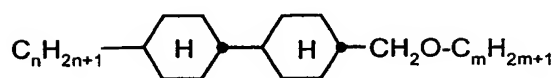
30

**ECCP-nm**

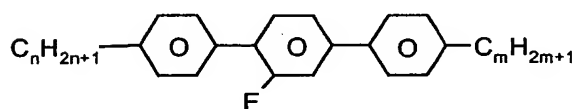
35

**ECCP-nF.F.F**

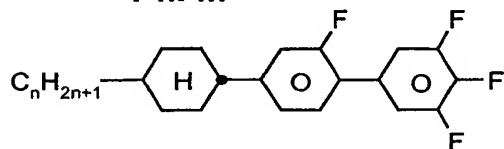
5

**CCH-n1EM**

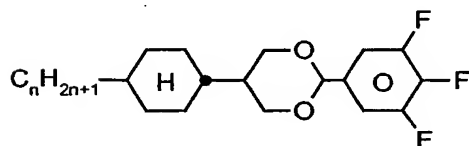
10

**T-nFm**

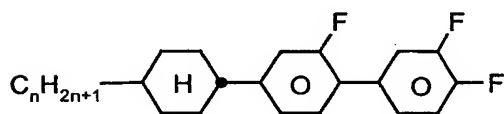
15

**CGU-n-F**

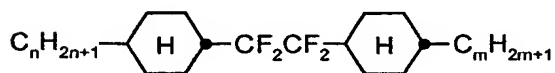
20

**CDU-n-F**

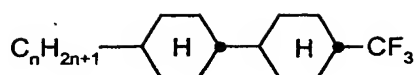
25

**CGG-n-F**

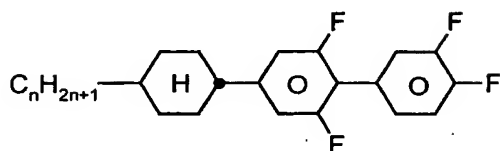
30

**CWC-n-m**

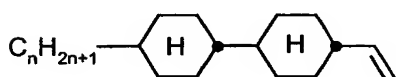
35

**CCH-nCF₃**

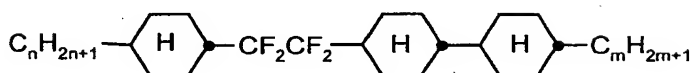
5

**CUP-nF.F**

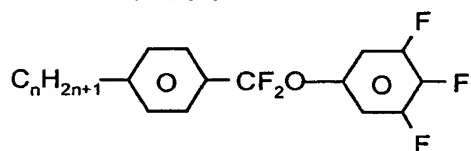
10

**CC-n-V**

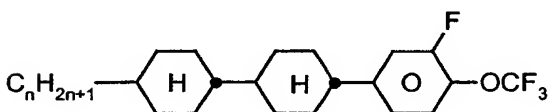
15

**CWCC-n-m**

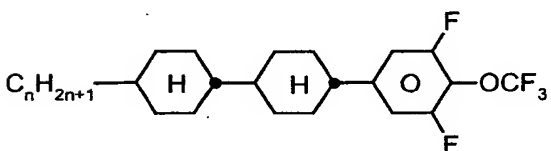
20

**PQU-n-F**

25

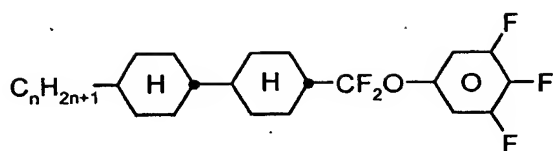
**CCG-n-OT**

30

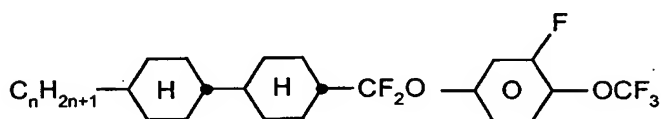
**CCU-n-OT**

35

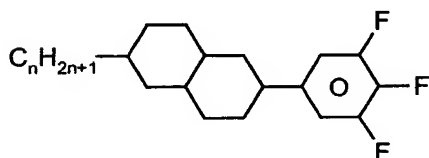
- 46 -

**CCQU-n-F**

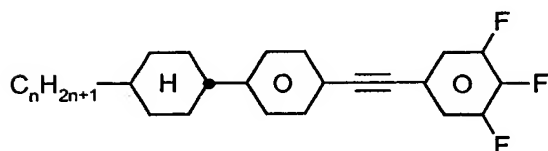
5

**CCQG-n-OT**

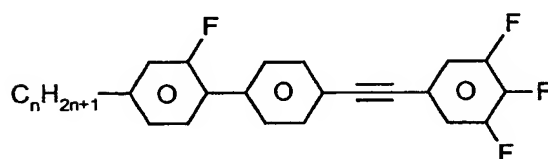
10

**Dec-U-n-F**

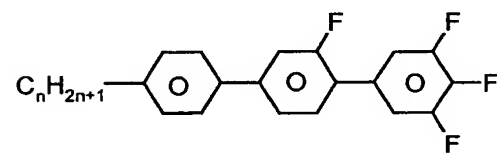
15

**CPTU-n-F**

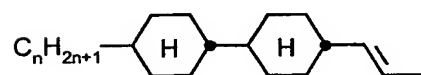
20

**GPTU-n-F**

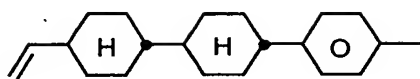
25

**PGU-n-F**

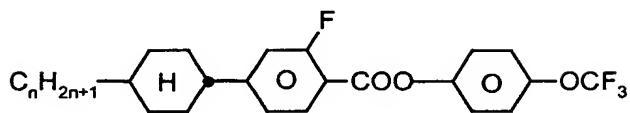
30

**CC-n-V1**

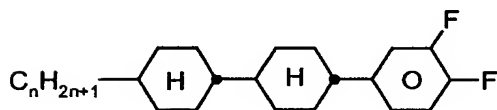
35

**CCP-V-1**

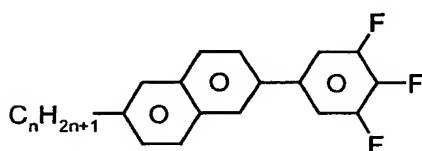
5

**CGZP-n-OT**

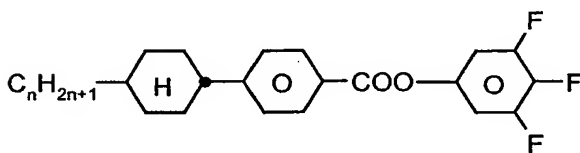
10

**CCP-nF.F**

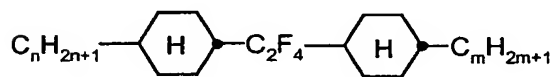
15

**Nap-U-n-F**

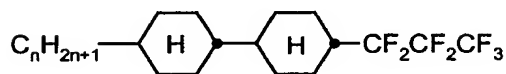
20

**CPZU-n-F**

25

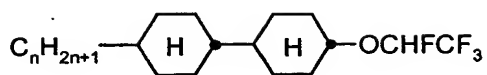
**CWC-n-m**

30

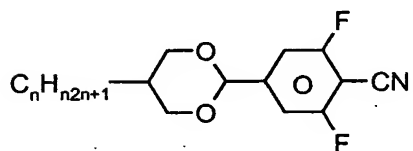
**CC-n-DDT**

35

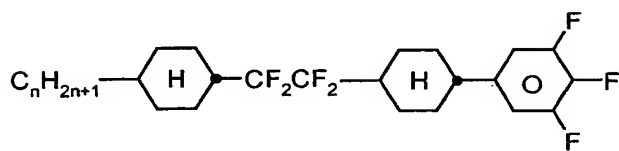
- 48 -

**CC-n-OMT**

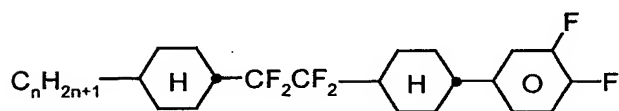
5

**DU-n-N**

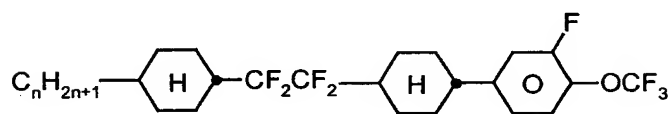
10

**CWCU-n-F**

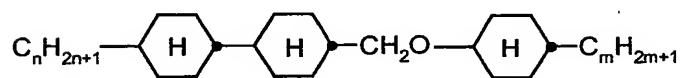
15

**CWCG-n-F**

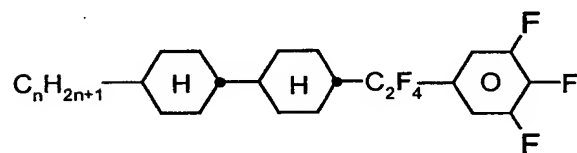
20

**CWCG-n-OT**

25

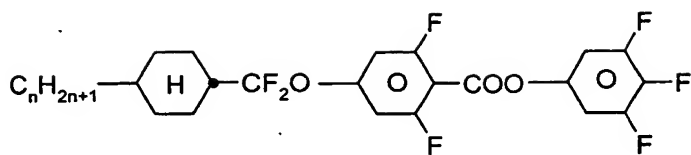
**CCOC-n-m**

30

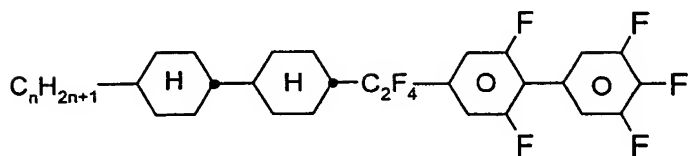
**CCWU-n-F**

35

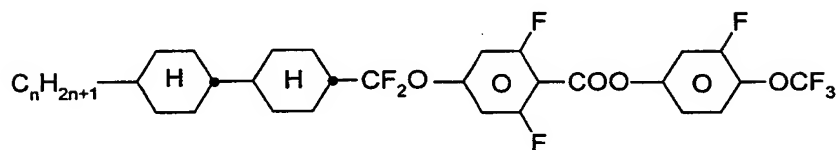
- 49 -

**CQUZU-n-F**

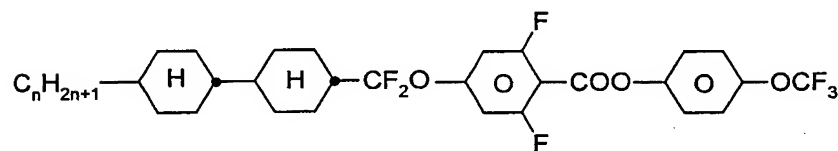
5

**CCQUZU-n-F**

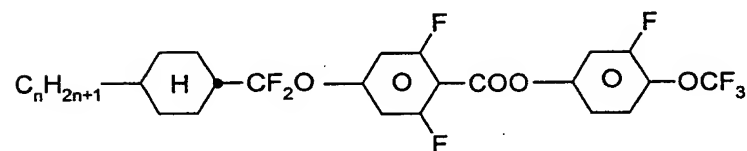
10

**CCQUZG-n-OT**

15

**CCQUZP-n-OT**

20

**CQUZG-n-OT**

25

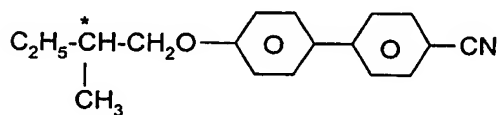
30

35

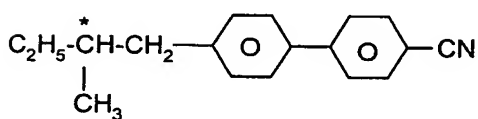
Tab lle C:

In der Tabelle C werden mögliche Dotierstoffe angegeben, die in der Regel den erfindungsgemäßen Mischungen zugesetzt werden.

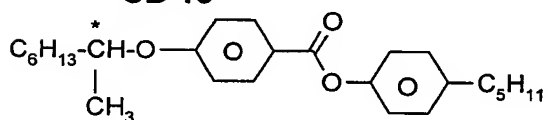
5

**C 15**

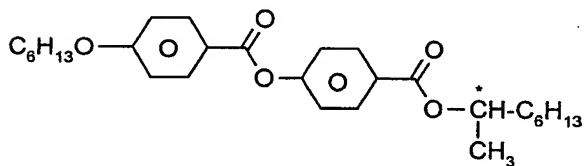
10

**CB 15**

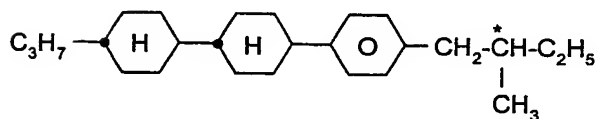
15

**CM 21**

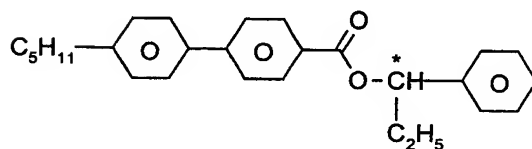
20

**R/S-811**

25

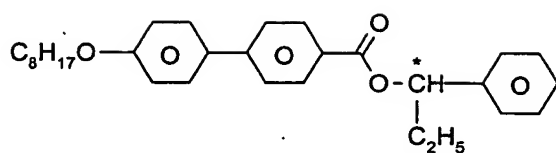
**CM 44**

30

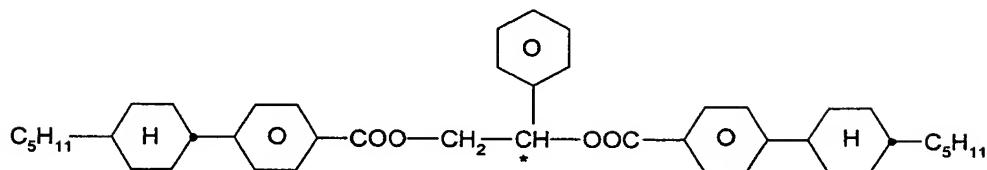
**CM 45**

35

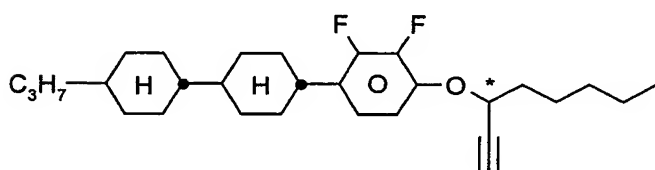
- 51 -

**CM 47**

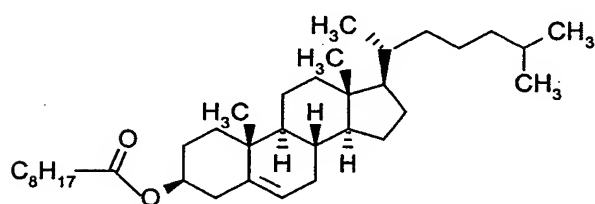
5

**R/S-1011**

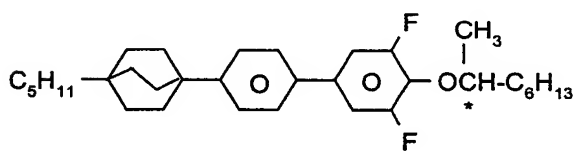
10

**R/S-3011**

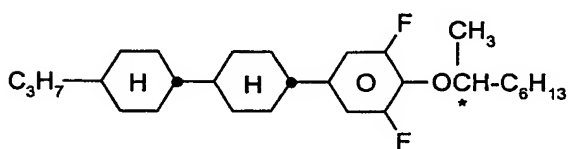
15

**CN**

20

**R/S-4011**

25

**R/S-2011**

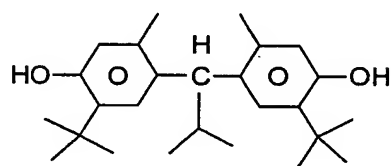
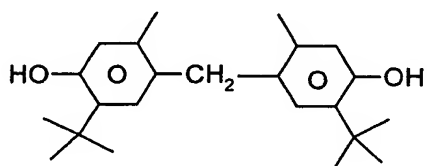
30

35

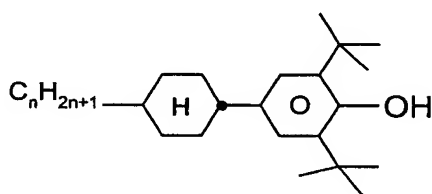
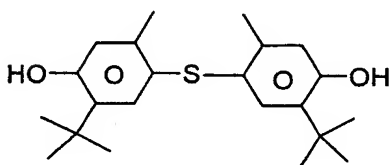
Table D:

Stabilisatoren, die beispielsweise den erfindungsgemäßen Mischungen zugesetzt werden können, werden nachfolgend genannt.

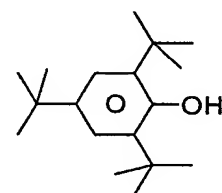
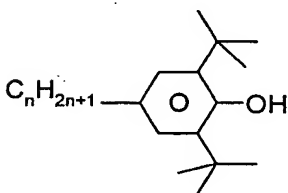
5



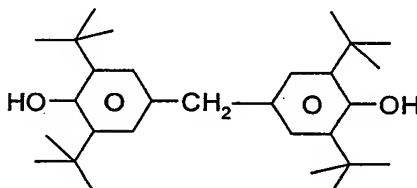
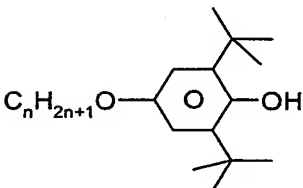
10



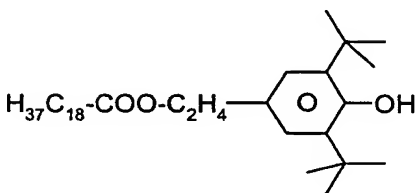
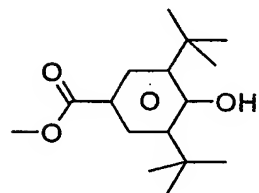
15



20

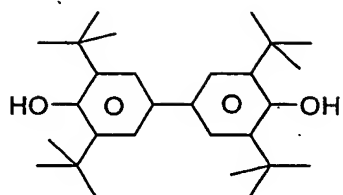


25

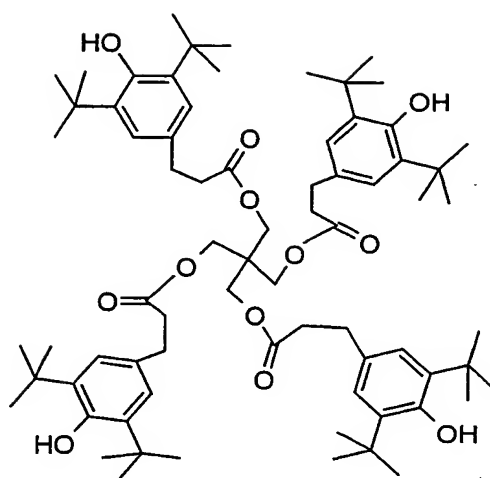


30

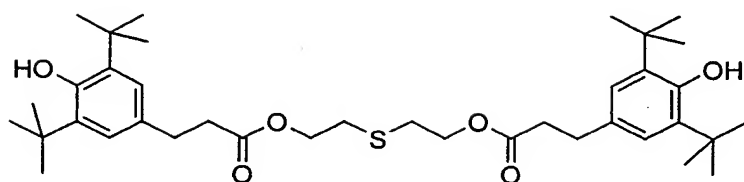
35



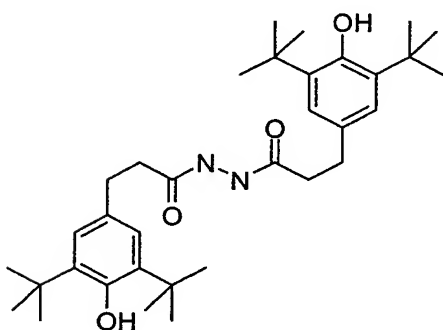
5



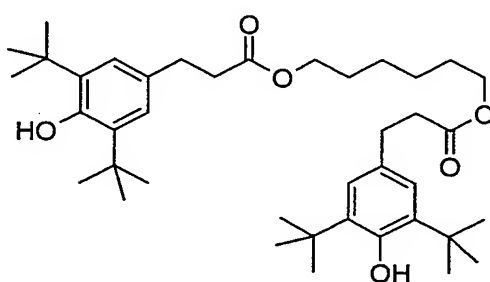
10



15



20

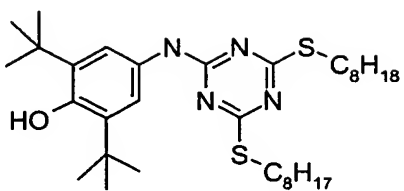


25

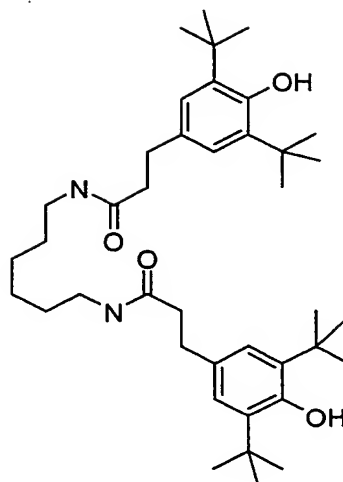
30

35

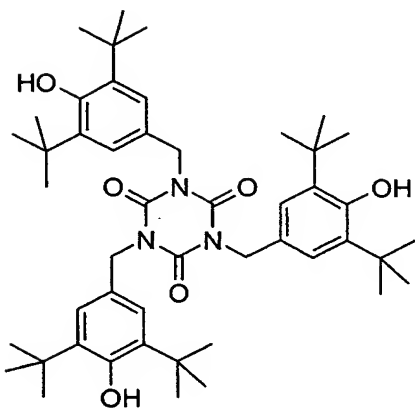
5



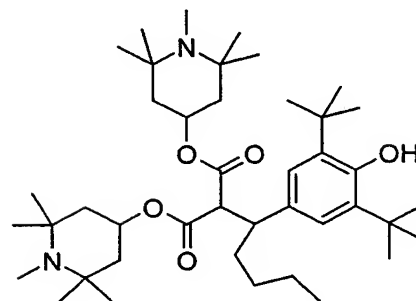
10



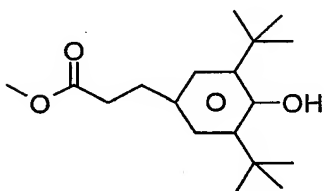
15



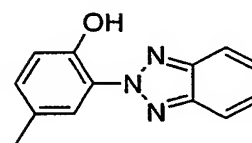
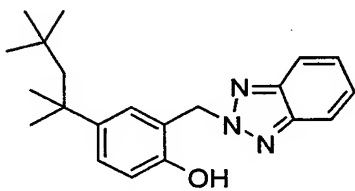
20



25

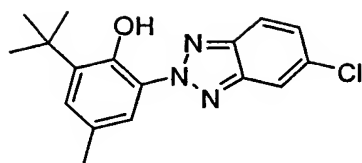
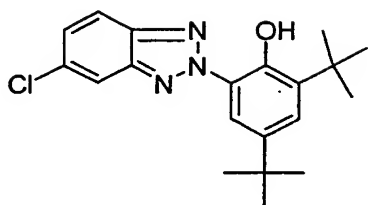


30

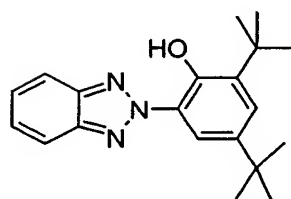
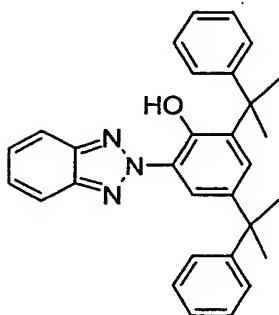


35

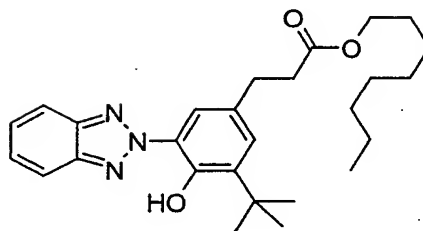
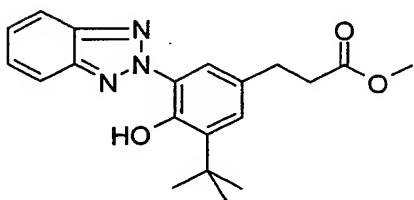
5



10

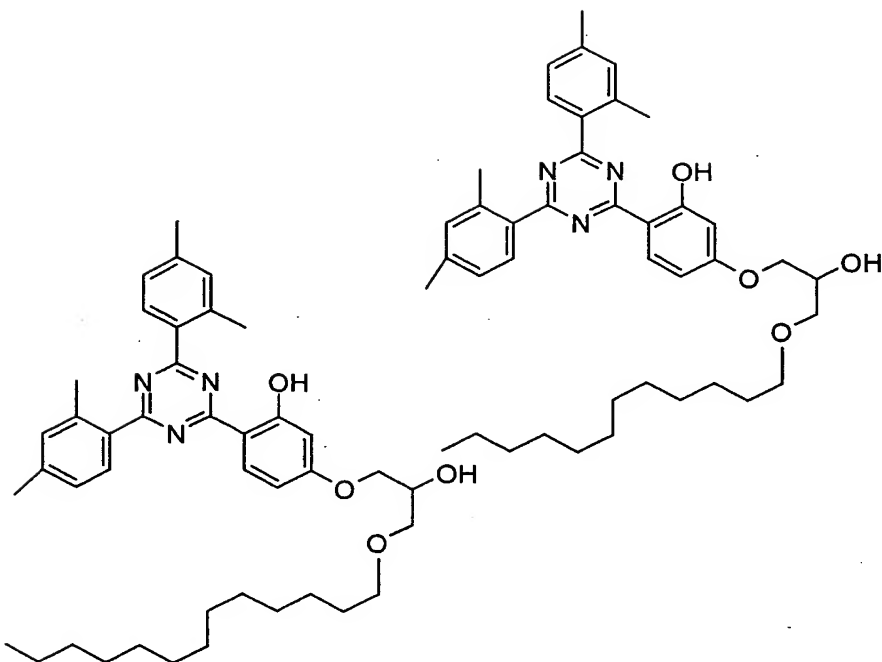


15



20

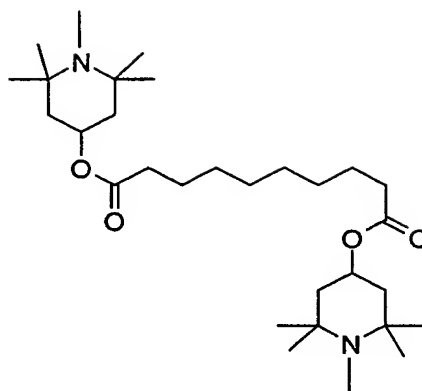
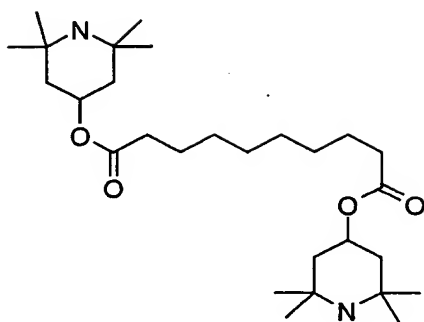
25



30

35

5



10

Besonders bevorzugte Mischungen enthalten neben einer oder mehreren Verbindungen der Formel I ein, zwei, drei, vier, fünf oder mehr Verbindungen aus Tabelle B.

15

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Fp. bedeutet Schmelzpunkt, Kp. = Klärpunkt. Ferner bedeuten K = kristalliner Zustand, N = nematische Phase, S = smektische Phase und I = isotrope Phase. Die Angaben zwischen diesen Symbolen stellen die Übergangstemperaturen dar. Δn bedeutet optische Anisotropie (589 nm, 20 °C). Die Fließviskosität ν_{20} (mm²/sec) und die Rotationsviskosität γ_1 (mPa·s) wurden jeweils bei 20 °C bestimmt.

20

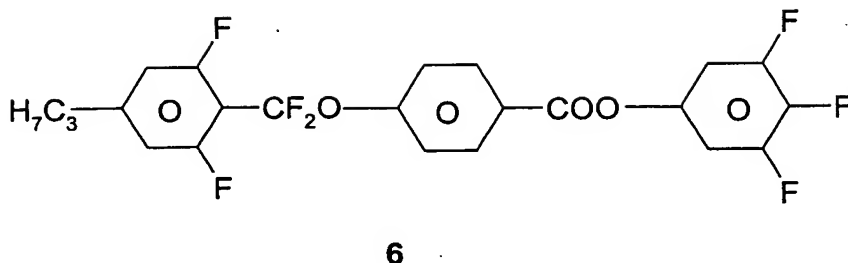
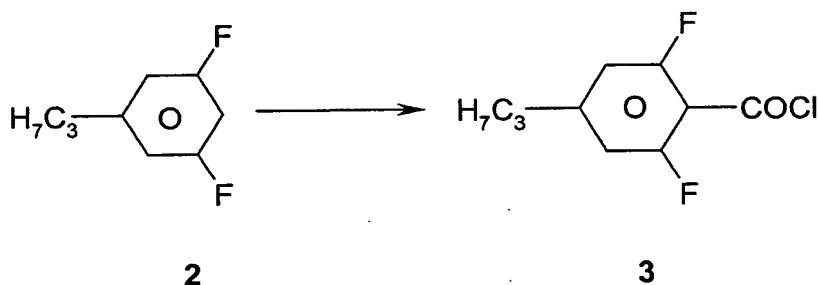
25

In den Beispielen bedeutet "Übliche Aufarbeitung" man gibt gegebenenfalls Wasser hinzu, extrahiert mit Dichlormethan, Diethylether, Methyl-tert.-Butylether oder Toluol, trennt ab, trocknet die organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Destillation unter reduziertem Druck oder Kristallisation und/oder Chromatographie. Folgende Abkürzungen werden verwendet:

30

n-BuLi	1,6 molare Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
THF	Tetrahydrofuran
DCC	N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid
RT	Raumtemperatur

35

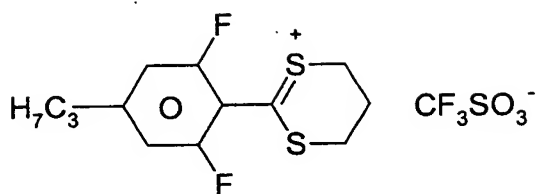
Beispiel 1Schritt 1.1

20 Eine Lösung von 0,2 mol **2** in 300 ml THF wird bei -40 °C mit 0,21 mol Lithiumdiisopropylamid (LDA; 1 M in THF) behandelt. Nach 0,5 h wird ein kräftiger Strom CO₂ eingeleitet. Die Reaktionsmischung wird in 1,5 l eiskalte 1 N HCl gegossen. Die Lösung wird mit CH₂Cl₂ extrahiert, die vereinten organischen Extrakte über Na₂SO₄ getrocknet und zur Trockene eingedampft. Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus Toluol umkristallisiert. Die so erhaltene Carbonsäure wird in 200 ml SOCl₂ gelöst und nach Zusatz von 0,1 ml DMF für 3 h zum Sieden erhitzt. Das überschüssige SOCl₂ wird destillativ entfernt.

25

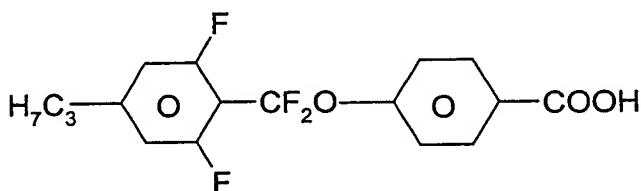
30

35

Schritt 1.2

4

0,1 mol **3** werden bei 0 °C zuerst mit 0,11 mol Propan-1,3-dithiol, dann mit 0,25 mol Trifluormethansulfonsäure versetzt. Die Mischung wird unter Eiskühlung 1 h gerührt, dann lässt man langsam 0,4 mol Acetanhydrid zulaufen. Nach einer weiteren Stunde fügt man 500 ml Diethylether zu, saugt das ausgefallene Dithianyliumsalz **4** ab und trocknet es im Vakuum: Ausbeute 82 %.

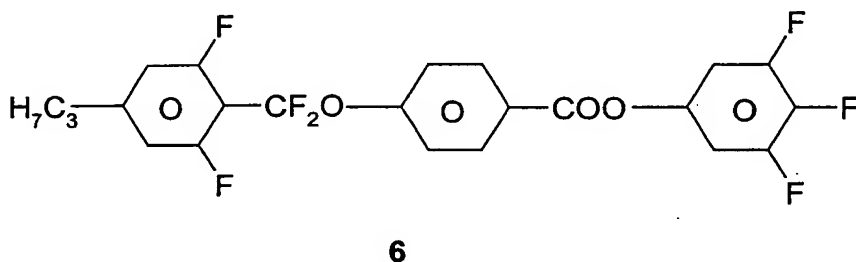
Schritt 1.3

5

Eine Suspension von 0,1 mol **4** in 300 ml CH₂Cl₂ wird auf -70 °C gekühlt und tropfenweise mit einer Mischung von 0,15 mol 4-Hydroxybenzoesäureethylester, 0,17 mol NEt₃ und 100 ml CH₂Cl₂ versetzt. Nach 5 min tropft man zuerst 0,5 mol NEt₃ · 3HF zu, und nach weiteren 5 min 0,5 mol Br₂. Man rührt 1 h bei -70 °C, lässt dann auf Raumtemperatur kommen und gießt die orange-gelbe Lösung in eiskalte 0,1 N NaOH. Die Mischung wird mit CH₂Cl₂ extrahiert, die vereinten organischen Extrakte werden über Na₂SO₄ getrocknet und zur Trockene einrotiert. Der rohe Ester wird zur weiteren Reinigung in n-Heptan gelöst und über eine Kieselgelfritte filtriert.

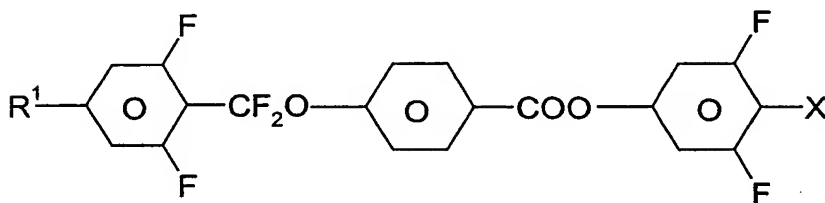
Das Produkt wird 1 h bei Raumtemperatur in einer Mischung aus 200 ml Ethanol und 50 ml 1 N NaOH gerührt. Dann säuert man mit konz. HCl an und fällt das Produkt durch Zugabe von 500 ml Wasser aus.

Schritt 1.4



Eine Lösung von 50 mmol **5**, 55 mmol 3,4,5-Trifluorphenol, 55 mmol Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und 5 mmol 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) in 200 ml THF wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt und wie üblich wässrig aufgearbeitet. Das Rohprodukt wird mit Heptan/Essigester 9:1 an Kieselgel chromatographiert und anschließend aus n-Heptan umkristallisiert.

Analog werden die folgenden Verbindungen der Formel



hergestellt:

	R^1	X
	CH_3	F
	C_2H_5	F
	$n-C_4H_9$	F
5	$n-C_5H_{11}$	F
	$n-C_6H_{13}$	F
	$n-C_7H_{15}$	F
10	$CH_2=CH$	F
	$CH_3CH=CH$	F
	$CH_2=CHCH_2CH_2$	F
	$CH_3CH=CHCH_2CH_2$	F
15	CH_3	OCF_3
	C_2H_5	OCF_3
	$n-C_3H_7$	OCF_3
	$n-C_4H_9$	OCF_3
20	$n-C_5H_{11}$	OCF_3
	$n-C_6H_{13}$	OCF_3
	$n-C_7H_{15}$	OCF_3
25	$CH_2=CH$	OCF_3
	$CH_3CH=CH$	OCF_3
	$CH_2=CHCH_2CH_2$	OCF_3
	$CH_3CH=CHCH_2CH_2$	OCF_3
30	CH_3	$OCHF_2$
	C_2H_5	$OCHF_2$
	$n-C_3H_7$	$OCHF_2$
	$n-C_4H_9$	$OCHF_2$
35		

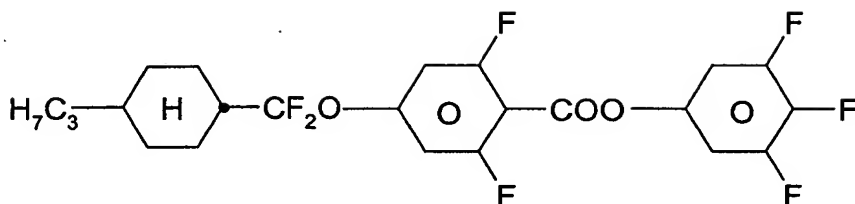
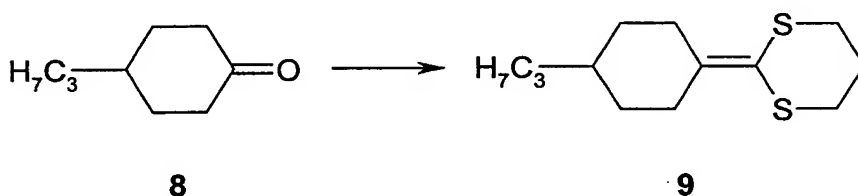
	R ¹	X
	n-C ₅ H ₁₁	OCHF ₂
	n-C ₆ H ₁₃	OCHF ₂
	n-C ₇ H ₁₅	OCHF ₂
5	CH ₂ =CH	OCHF ₂
	CH ₃ CH=CH	OCHF ₂
	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	OCHF ₂
10	CH ₃ CH=CHCH ₂ CH ₂	OCHF ₂
	CH ₃	CF ₃
	C ₂ H ₅	CF ₃
	n-C ₃ H ₇	CF ₃
15	n-C ₄ H ₉	CF ₃
	n-C ₅ H ₁₁	CF ₃
	n-C ₆ H ₁₃	CF ₃
	n-C ₇ H ₁₅	CF ₃
20	CH ₂ =CH	CF ₃
	CH ₃ CH=CH	CF ₃
	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	CF ₃
	CH ₃ CH=CHCH ₂ CH ₂	CF ₃
25	CH ₃	OCHF ₂ CF ₃
	C ₂ H ₅	OCHF ₂ CF ₃
	n-C ₃ H ₇	OCHF ₂ CF ₃
30	n-C ₄ H ₉	OCHF ₂ CF ₃
	n-C ₅ H ₁₁	OCHF ₂ CF ₃
	n-C ₆ H ₁₃	OCHF ₂ CF ₃
	n-C ₇ H ₁₅	OCHF ₂ CF ₃
35	CH ₂ =CH	OCHF ₂ CF ₃

	R ¹	X
	CH ₃ CH=CH	OCHF CF ₃
	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	OCHF CF ₃
	CH ₃ CH=CHCH ₂ CH ₂	OCHF CF ₃
5	CH ₃	OCH ₂ CH FCF ₃
	C ₂ H ₅	OCH ₂ CH FCF ₃
	n-C ₃ H ₇	OCH ₂ CH FCF ₃
	n-C ₄ H ₉	OCH ₂ CH FCF ₃
10	n-C ₅ H ₁₁	OCH ₂ CH FCF ₃
	n-C ₆ H ₁₃	OCH ₂ CH FCF ₃
	n-C ₇ H ₁₅	OCH ₂ CH FCF ₃
15	CH ₂ =CH	OCH ₂ CH FCF ₃
	CH ₃ CH=CH	OCH ₂ CH FCF ₃
	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	OCH ₂ CH FCF ₃
	CH ₃ CH=CHCH ₂ CH ₂	OCH ₂ CH FCF ₃
20	CH ₃	OCF ₂ CH FCF ₃
	C ₂ H ₅	OCF ₂ CH FCF ₃
	n-C ₃ H ₇	OCF ₂ CH FCF ₃
	n-C ₄ H ₉	OCF ₂ CH FCF ₃
25	n-C ₅ H ₁₁	OCF ₂ CH FCF ₃
	n-C ₆ H ₁₃	OCF ₂ CH FCF ₃
	n-C ₇ H ₁₅	OCF ₂ CH FCF ₃
30	CH ₂ =CH	OCF ₂ CH FCF ₃
	CH ₃ CH=CH	OCF ₂ CH FCF ₃
	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	OCF ₂ CH FCF ₃
	CH ₃ CH=CHCH ₂ CH ₂	OCF ₂ CH FCF ₃
35	CH ₃	SF ₄

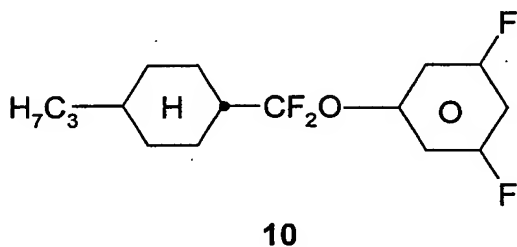
	R ¹	X
	C ₂ H ₅	SF ₄
	n-C ₃ H ₇	SF ₄
	n-C ₄ H ₉	SF ₄
5	n-C ₅ H ₁₁	SF ₄
	n-C ₆ H ₁₃	SF ₄
	n-C ₇ H ₁₅	SF ₄
10	CH ₂ =CH	SF ₄
	CH ₃ CH=CH	SF ₄
	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	SF ₄
	CH ₃ CH=CHCH ₂ CH ₂	SF ₄
15	CH ₃	CN
	C ₂ H ₅	CN
	n-C ₃ H ₇	CN
	n-C ₄ H ₉	CN
20	n-C ₅ H ₁₁	CN
	n-C ₆ H ₁₃	CN
	n-C ₇ H ₁₅	CN
25	CH ₂ =CH	CN
	CH ₃ CH=CH	CN
	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	CN
	CH ₃ CH=CHCH ₂ CH ₂	CN

30

35

Beispiel 2Schritt 2.1

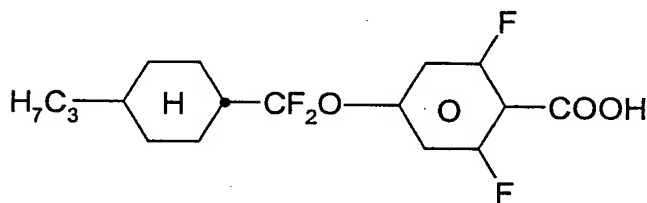
2,858 mol 2-Trimethylsilyl-1,3-dithian werden in 1,5 l abs. THF vorgelegt und bei -70 °C wird 2,868 mol BuLi (15%ige Lösung) innerhalb von 0,5 h zugetropft. Man lässt langsam auf Raumtemperatur erwärmen und bei -70 °C wird 2,852 mol **8** in 1 l abs. THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, auf Eis gegeben und mit Methyl-tert.-Butyl-Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeengt. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert. Sdp. 150 - 160 °C (1 mbar)

Schritt 2.2

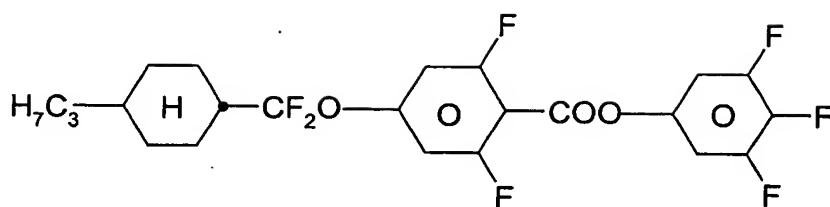
0,325 mol **9** werden in 400 ml Dichlormethan gelöst und unter Eiskühlung werden 0,330 mol Trifluormethansulfonsäure zugetropft. Nach 15 Minuten wird die Kühlung entfernt und 0,5 h bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend wird auf 70 °C gekühlt und eine Mischung aus 0,575 mol Triethylamin, 0,490 mol 3,5-Difluorphenol in 200 ml Dichlormethan hinzugegeben und 1 h bei -70 °C gerührt. Dann wird mit 1,613 mol Triethylaminhydrofluorid versetzt und nach 5 Minuten werden 1,609 mol 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydanthoin suspendiert in 200 ml Dichlormethan langsam zugegeben. Man rührt 1 h, lässt das Reaktionsgemisch auf -20 °C erwärmen und gibt die orangefarbene Lösung unter Rühren auf eine Mischung aus Eis und 500 ml Natronlauge. Die organischen Phasen werden abgetrennt und die wässrige Phase wird mit Dichlormethan extrahiert. Zuletzt wird wie üblich aufgearbeitet. Das Produkt wird über Kieselgel (n-Heptan/Essigester 10:1) gefrített. Das Eluat wird zuletzt eingengt.

Schritt 2.3



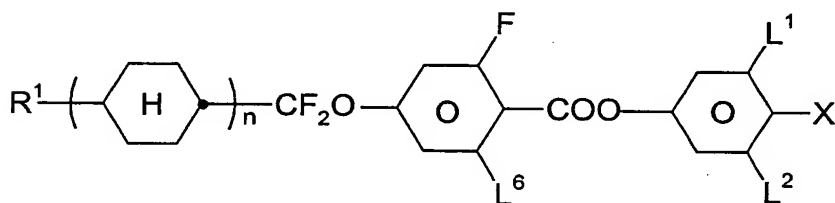
0,106 mol **10** in 500 ml abs. THF werden bei -70 °C in einer Stickstoffatmosphäre mit 0,19 mol Butyllithium (15%ige Lösung) versetzt. Nach beendeter Zugabe rührt man 1 h und schüttet das Reaktionsgemisch auf Trockeneis. Man lässt das Reaktionsgemisch auf 0 °C erwärmen, versetzt mit 50 ml Wasser und säuert mit 25 ml konz. Salzsäure an. Nach Zugabe von 50 ml Methyl-tert.butylether wird die wässrige Phase abgetrennt und mit Methyl-tert.butylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden wie üblich aufgearbeitet. Das Produkt wird aus n-Heptan (Toluol 2:1) umkristallisiert.

Schritt 2.4**12**

18,66 mol **12**, 18,91 mmol 3,4,5-Trifluorphenol in 120 ml Dichlormethan werden auf 5 °C gekühlt. Nach Zugabe von N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid in 30 ml Dichlormethan wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 3,174 mmol Oxalsäure-Dihydrat wird 1 h nachgerührt. Der Bodensatz wird abgesaugt und die Lösung wird eingeeengt. Der Rückstand wird in n-Heptan/Methyl-tert.butylether gelöst und über eine Kieselgelsäule filtriert. Das Eluat wird eingeeengt und der Rückstand aus n-Heptan umkristallisiert.

K 61 N 71,6 l; $\Delta n = 0,0870$; $\Delta \varepsilon = 24,5$

Analog werden die folgenden Verbindungen der Formel



hergestellt:

	R ¹	n	X	L ¹	L ²	L ⁶
30	CH ₃	1	F	F	F	F
	C ₂ H ₅	1	F	F	F	F
	n-C ₄ H ₉	1	F	F	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	1	F	F	F	F
35	n-C ₆ H ₁₃	1	F	F	F	F

	R ¹	n	X	L ¹	L ²	L ⁶
5	n-C ₇ H ₁₅	1	F	F	F	F
	CH ₂ =CH	1	F	F	F	F
	CH ₃ CH=CH	1	F	F	F	F
	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	1	F	F	F	F
	CH ₃ -CH=CHCH ₂ CH ₂	1	F	F	F	F
10	CH ₃	1	OCF ₃	F	F	F
	C ₂ H ₅	1	OCF ₃	F	F	F
	n-C ₃ H ₇	1	OCF ₃	F	F	F
	n-C ₄ H ₉	1	OCF ₃	F	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	1	OCF ₃	F	F	F
15	n-C ₆ H ₁₃	1	OCF ₃	F	F	F
	n-C ₇ H ₁₅	1	OCF ₃	F	F	F
	CH ₂ =CH	1	OCF ₃	F	F	F
	CH ₃ CH=CH	1	OCF ₃	F	F	F
	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	1	OCF ₃	F	F	F
20	CH ₃ -CH=CHCH ₂ CH ₂	1	OCF ₃	F	F	F
	CH ₃	1	OCHF ₂	F	F	F
	C ₂ H ₅	1	OCHF ₂	F	F	F
	n-C ₃ H ₇	1	OCHF ₂	F	F	F
	n-C ₄ H ₉	1	OCHF ₂	F	F	F
25	n-C ₅ H ₁₁	1	OCHF ₂	F	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	1	OCHF ₂	F	F	F
	n-C ₇ H ₁₅	1	OCHF ₂	F	F	F
	CH ₂ =CH	1	OCHF ₂	F	F	F
	CH ₃ CH=CH	1	OCHF ₂	F	F	F
30	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	1	OCHF ₂	F	F	F
	CH ₃ -CH=CHCH ₂ CH ₂	1	OCHF ₂	F	F	F
	CH ₃	1	OCHF ₂	F	F	F
35	C ₂ H ₅	1	OCHF ₂	F	F	F
	n-C ₃ H ₇	1	OCHF ₂	F	F	F
	n-C ₄ H ₉	1	OCHF ₂	F	F	F

- 68 -

	R ¹	n	X	L ¹	L ²	L ⁶
5	CH ₃ -CH=CHCH ₂ CH ₂	1	OCHF ₂	F	F	F
	CH ₃	1	OC ₂ F ₅	F	F	F
	C ₂ H ₅	1	OC ₂ F ₅	F	F	F
	n-C ₃ H ₇	1	OC ₂ F ₅	F	F	F
	n-C ₄ H ₉	1	OC ₂ F ₅	F	F	F
10	n-C ₅ H ₁₁	1	OC ₂ F ₅	F	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	1	OC ₂ F ₅	F	F	F
	n-C ₇ H ₁₅	1	OC ₂ F ₅	F	F	F
	CH ₂ =CH	1	OC ₂ F ₅	F	F	F
15	CH ₃ CH=CH	1	OC ₂ F ₅	F	F	F
	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	1	OC ₂ F ₅	F	F	F
	CH ₃ -CH=CHCH ₂ CH ₂	1	OC ₂ F ₅	F	F	F
	CH ₃	1	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	F	F
20	C ₂ H ₅	1	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	F	F
	n-C ₃ H ₇	1	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	F	F
	n-C ₄ H ₉	1	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	1	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	1	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	F	F
25	n-C ₇ H ₁₅	1	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	F	F
	CH ₂ =CH	1	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	F	F
	CH ₃ CH=CH	1	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	F	F
	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	1	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	F	F
30	CH ₃ -CH=CHCH ₂ CH ₂	1	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	F	F
	CH ₃	1	F	F	H	F
	C ₂ H ₅	1	F	F	H	F

35

- 69 -

	R ¹	n	X	L ¹	L ²	L ⁶
	n-C ₃ H ₇	1	F	F	H	F
						K 62 N 92,7 I; Δε = 18,9; Δn = 0,1040
5	n-C ₄ H ₉	1	F	F	H	F
	n-C ₅ H ₁₁	1	F	F	H	F
	n-C ₆ H ₁₃	1	F	F	H	F
	n-C ₇ H ₁₅	1	F	F	H	F
10	CH ₂ =CH	1	F	F	H	F
	CH ₃ CH=CH	1	F	F	H	F
	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	1	F	F	H	F
	CH ₃ -CH=CHCH ₂ CH ₂	1	F	F	H	F
15	CH ₃	1	OCF ₃	F	H	F
	C ₂ H ₅	1	OCF ₃	F	H	F
	n-C ₃ H ₇	1	OCF ₃	F	H	F
						K 53 S _A (42) N 110,9 I; Δε = 21,5; Δn = 0,1030
20	n-C ₄ H ₉	1	OCF ₃	F	H	F
	n-C ₅ H ₁₁	1	OCF ₃	F	H	F
	n-C ₆ H ₁₃	1	OCF ₃	F	H	F
	n-C ₇ H ₁₅	1	OCF ₃	F	H	F
25	CH ₂ =CH	1	OCF ₃	F	H	F
	CH ₃ CH=CH	1	OCF ₃	F	H	F
	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	1	OCF ₃	F	H	F
	CH ₃ -CH=CHCH ₂ CH ₂	1	OCF ₃	F	H	F
30	CH ₃	1	OCHF ₂	F	H	F
	C ₂ H ₅	1	OCHF ₂	F	H	F
	n-C ₃ H ₇	1	OCHF ₂	F	H	F
35	n-C ₄ H ₉	1	OCHF ₂	F	H	F
	n-C ₅ H ₁₁	1	OCHF ₂	F	H	F

- 70 -

	R ¹	n	X	L ¹	L ²	L ⁶
5	n-C ₆ H ₁₃	1	OCHF ₂	F	H	F
	n-C ₇ H ₁₅	1	OCHF ₂	F	H	F
	CH ₂ =CH	1	OCHF ₂	F	H	F
	CH ₃ CH=CH	1	OCHF ₂	F	H	F
	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	1	OCHF ₂	F	H	F
	CH ₃ -CH=CHCH ₂ CH ₂	1	OCHF ₂	F	H	F
10	CH ₃	1	OC ₂ F ₅	F	H	F
	C ₂ H ₅	1	OC ₂ F ₅	F	H	F
	n-C ₃ H ₇	1	OC ₂ F ₅	F	H	F
	n-C ₄ H ₉	1	OC ₂ F ₅	F	H	F
15	n-C ₅ H ₁₁	1	OC ₂ F ₅	F	H	F
	n-C ₆ H ₁₃	1	OC ₂ F ₅	F	H	F
	n-C ₇ H ₁₅	1	OC ₂ F ₅	F	H	F
	CH ₂ =CH	1	OC ₂ F ₅	F	H	F
	CH ₃ CH ₂ =CH	1	OC ₂ F ₅	F	H	F
20	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	1	OC ₂ F ₅	F	H	F
	CH ₃ -CH=CHCH ₂ CH ₂	1	OC ₂ F ₅	F	H	F
	CH ₃	1	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	H	F
	C ₂ H ₅	1	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	H	F
25	n-C ₃ H ₇	1	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	H	F
	n-C ₄ H ₉	1	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	H	F
	n-C ₅ H ₁₁	1	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	H	F
	n-C ₆ H ₁₃	1	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	H	F
30	n-C ₇ H ₁₅	1	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	H	F
	CH ₂ =CH	1	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	H	F
	CH ₃ CH=CH	1	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	H	F
35						

- 71 -

	R ¹	n	X	L ¹	L ²	L ⁶
5	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	1	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	H	F
	CH ₃ -CH=CHCH ₂ CH ₂	1	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	H	F
	CH ₃	1	F	H	H	F
	C ₂ H ₅	1	F	H	H	F
	n-C ₃ H ₇	1	F	H	H	F
10	n-C ₄ H ₉	1	F	H	H	F
	n-C ₅ H ₁₁	1	F	H	H	F
	n-C ₆ H ₁₃	1	F	H	H	F
	n-C ₇ H ₁₅	1	F	H	H	F
15	CH ₂ =CH	1	F	H	H	F
	CH ₃ CH=CH	1	F	H	H	F
	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	1	F	H	H	F
	CH ₃ -CH=CHCH ₂ CH ₂	1	F	H	H	F
20	CH ₃	1	OCF ₃	H	H	F
	C ₂ H ₅	1	OCF ₃	H	H	F
	n-C ₃ H ₇	1	OCF ₃	H	H	F
25	n-C ₄ H ₉	1	OCF ₃	H	H	F
	n-C ₅ H ₁₁	1	OCF ₃	H	H	F
	n-C ₆ H ₁₃	1	OCF ₃	H	H	F
	n-C ₇ H ₁₅	1	OCF ₃	H	H	F
	CH ₂ =CH	1	OCF ₃	H	H	F
30	CH ₃ CH=CH	1	OCF ₃	H	H	F
	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	1	OCF ₃	H	H	F
	CH ₃ -CH=CHCH ₂ CH ₂	1	OCF ₃	H	H	F
35	CH ₃	1	OCHF ₂	H	H	F

K 47 S_A 51 N 127,2 l;
Δε = 17,8; Δn = 0,1090

- 72 -

	R ¹	n	X	L ¹	L ²	L ⁶
5	C ₂ H ₅	1	OCHF ₂	H	H	F
	n-C ₃ H ₇	1	OCHF ₂	H	H	F
	n-C ₄ H ₉	1	OCHF ₂	H	H	F
	n-C ₅ H ₁₁	1	OCHF ₂	H	H	F
	n-C ₆ H ₁₃	1	OCHF ₂	H	H	F
10	n-C ₇ H ₁₅	1	OCHF ₂	H	H	F
	CH ₂ =CH	1	OCHF ₂	H	H	F
	CH ₃ CH=CH	1	OCHF ₂	H	H	F
	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	1	OCHF ₂	H	H	F
15	CH ₃ -CH=CHCH ₂ CH ₂	1	OCHF ₂	H	H	F
	CH ₃	1	OC ₂ F ₅	H	H	F
	C ₂ H ₅	1	OC ₂ F ₅	H	H	F
	n-C ₃ H ₇	1	OC ₂ F ₅	H	H	F
	n-C ₄ H ₉	1	OC ₂ F ₅	H	H	F
20	n-C ₅ H ₁₁	1	OC ₂ F ₅	H	H	F
	n-C ₆ H ₁₃	1	OC ₂ F ₅	H	H	F
	n-C ₇ H ₁₅	1	OC ₂ F ₅	H	H	F
	CH ₂ =CH	1	OC ₂ F ₅	H	H	F
25	CH ₃ CH=CH	1	OC ₂ F ₅	H	H	F
	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	1	OC ₂ F ₅	H	H	F
	CH ₃ -CH=CHCH ₂ CH ₂	1	OC ₂ F ₅	H	H	F
	CH ₃	1	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	H	H	F
30	C ₂ H ₅	1	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	H	H	F
	n-C ₃ H ₇	1	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	H	H	F
	n-C ₄ H ₉	1	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	H	H	F
	n-C ₅ H ₁₁	1	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	H	H	F

- 73 -

	R ¹	n	X	L ¹	L ²	L ⁶
5	n-C ₆ H ₁₃	1	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	H	H	F
	n-C ₇ H ₁₅	1	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	H	H	F
	CH ₂ =CH	1	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	H	H	F
	CH ₃ CH ₂ =CH	1	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	H	H	F
	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	1	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	H	H	F
	CH ₃ -CH=CHCH ₂ CH ₂	1	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	H	H	F
10	CH ₃	2	F	F	F	F
	C ₂ H ₅	2	F	F	F	F
	n-C ₃ H ₇	2	F	F	F	F
K 95 N 223,2 I; Δε = 24,8; Δn = 0,1060						
15	n-C ₄ H ₉	2	F	F	F	F
	n-C ₃ H ₇	2	F	F	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	2	F	F	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	2	F	F	F	F
20	n-C ₇ H ₁₅	2	F	F	F	F
	CH ₂ =CH	2	F	F	F	F
	CH ₃ CH=CH	2	F	F	F	F
	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	2	F	F	F	F
25	CH ₃ -CH=CHCH ₂ CH ₂	2	F	F	F	F
	CH ₃	2	OCF ₃	F	F	F
	C ₂ H ₅	2	OCF ₃	F	F	F
	n-C ₃ H ₇	2	OCF ₃	F	F	F
30	n-C ₄ H ₉	2	OCF ₃	F	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	2	OCF ₃	F	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	2	OCF ₃	F	F	F
	n-C ₇ H ₁₅	2	OCF ₃	F	F	F
35						

- 74 -

	R ¹	n	X	L ¹	L ²	L ⁶
5	CH ₂ =CH	2	OCF ₃	F	F	F
	CH ₃ CH=CH	2	OCF ₃	F	F	F
	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	2	OCF ₃	F	F	F
	CH ₃ -CH=CHCH ₂ CH ₂	2	OCF ₃	F	F	F
	CH ₃	2	OCHF ₂	F	F	F
10	C ₂ H ₅	2	OCHF ₂	F	F	F
	n-C ₃ H ₇	2	OCHF ₂	F	F	F
	n-C ₄ H ₉	2	OCHF ₂	F	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	2	OCHF ₂	F	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	2	OCHF ₂	F	F	F
15	n-C ₇ H ₁₅	2	OCHF ₂	F	F	F
	CH ₂ =CH	2	OCHF ₂	F	F	F
	CH ₃ CH=CH	2	OCHF ₂	F	F	F
	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	2	OCHF ₂	F	F	F
	CH ₃ -CH=CHCH ₂ CH ₂	2	OCHF ₂	F	F	F
20	CH ₃	2	OC ₂ F ₅	F	F	F
	C ₂ H ₅	2	OC ₂ F ₅	F	F	F
	n-C ₃ H ₇	2	OC ₂ F ₅	F	F	F
	n-C ₄ H ₉	2	OC ₂ F ₅	F	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	2	OC ₂ F ₅	F	F	F
25	n-C ₆ H ₁₃	2	OC ₂ F ₅	F	F	F
	n-C ₇ H ₁₅	2	OC ₂ F ₅	F	F	F
	CH ₂ =CH	2	OC ₂ F ₅	F	F	F
	CH ₃ CH=CH	2	OC ₂ F ₅	F	F	F
	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	2	OC ₂ F ₅	F	F	F
30	CH ₃ -CH=CHCH ₂ CH ₂	2	OC ₂ F ₅	F	F	F
	CH ₃	2	OC ₂ F ₅	F	F	F
	C ₂ H ₅	2	OC ₂ F ₅	F	F	F
	n-C ₃ H ₇	2	OC ₂ F ₅	F	F	F
	n-C ₄ H ₉	2	OC ₂ F ₅	F	F	F
35	n-C ₅ H ₁₁	2	OC ₂ F ₅	F	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	2	OC ₂ F ₅	F	F	F
	n-C ₇ H ₁₅	2	OC ₂ F ₅	F	F	F
	CH ₂ =CH	2	OC ₂ F ₅	F	F	F
	CH ₃ CH=CH	2	OC ₂ F ₅	F	F	F

- 75 -

	R ¹	n	X	L ¹	L ²	L ⁶
5	CH ₃	2	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	F	F
	C ₂ H ₅	2	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	F	F
	n-C ₃ H ₇	2	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	F	F
	n-C ₄ H ₉	2	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	F	F
	n-C ₅ H ₁₁	2	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	F	F
	n-C ₆ H ₁₃	2	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	F	F
10	n-C ₇ H ₁₅	2	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	F	F
	CH ₂ =CH	2	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	F	F
	CH ₃ CH=CH	2	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	F	F
	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	2	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	F	F
15	CH ₃ -CH=CHCH ₂ CH ₂	2	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	F	F
	CH ₃	2	F	F	H	F
	C ₂ H ₅	2	F	F	H	F
	n-C ₃ H ₇	2	F	F	H	F
20	n-C ₄ H ₉	2	F	F	H	F
	n-C ₅ H ₁₁	2	F	F	H	F
	n-C ₆ H ₁₃	2	F	F	H	F
	n-C ₇ H ₁₅	2	F	F	H	F
25	CH ₂ =CH	2	F	F	H	F
	CH ₃ CH=CH	2	F	F	H	F
	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	2	F	F	H	F
	CH ₃ -CH=CHCH ₂ CH ₂	2	F	F	H	F
30	CH ₃	2	OCF ₃	F	H	F
	C ₂ H ₅	2	OCF ₃	F	H	F
	n-C ₃ H ₇	2	OCF ₃	F	H	F
35						

K 90 N 236,4 I;
Δε = 18,2; Δn = 0,1210

K 72 N 244,7 I;
Δε = 21,0; Δn = 0,1214

	R ¹	n	X	L ¹	L ²	L ⁶
5	n-C ₄ H ₉	2	OCF ₃	F	H	F
	n-C ₅ H ₁₁	2	OCF ₃	F	H	F
	n-C ₆ H ₁₃	2	OCF ₃	F	H	F
	n-C ₇ H ₁₅	2	OCF ₃	F	H	F
	CH ₂ =CH	2	OCF ₃	F	H	F
	CH ₃ CH=CH	2	OCF ₃	F	H	F
10	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	2	OCF ₃	F	H	F
	CH ₃ -CH=CHCH ₂ CH ₂	2	OCF ₃	F	H	F
	CH ₃	2	OCHF ₂	F	H	F
15	C ₂ H ₅	2	OCHF ₂	F	H	F
	n-C ₃ H ₇	2	OCHF ₂	F	H	F
	n-C ₄ H ₉	2	OCHF ₂	F	H	F
	n-C ₅ H ₁₁	2	OCHF ₂	F	H	F
	n-C ₆ H ₁₃	2	OCHF ₂	F	H	F
20	n-C ₇ H ₁₅	2	OCHF ₂	F	H	F
	CH ₂ =CH	2	OCHF ₂	F	H	F
	CH ₃ CH=CH	2	OCHF ₂	F	H	F
	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	2	OCHF ₂	F	H	F
25	CH ₃ -CH=CHCH ₂ CH ₂	2	OCHF ₂	F	H	F
	CH ₃	2	OC ₂ F ₅	F	H	F
	C ₂ H ₅	2	OC ₂ F ₅	F	H	F
30	n-C ₃ H ₇	2	OC ₂ F ₅	F	H	F
	n-C ₄ H ₉	2	OC ₂ F ₅	F	H	F
	n-C ₅ H ₁₁	2	OC ₂ F ₅	F	H	F
	n-C ₆ H ₁₃	2	OC ₂ F ₅	F	H	F
35	n-C ₇ H ₁₅	2	OC ₂ F ₅	F	H	F

- 77 -

	R ¹	n	X	L ¹	L ²	L ⁶
5	CH ₂ =CH	2	OC ₂ F ₅	F	H	F
	CH ₃ CH ₂ =CH	2	OC ₂ F ₅	F	H	F
	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	2	OC ₂ F ₅	F	H	F
	CH ₃ -CH=CHCH ₂ CH ₂	2	OC ₂ F ₅	F	H	F
	CH ₃	2	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	H	F
10	C ₂ H ₅	2	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	H	F
	n-C ₃ H ₇	2	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	H	F
	n-C ₄ H ₉	2	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	H	F
	n-C ₅ H ₁₁	2	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	H	F
	n-C ₆ H ₁₃	2	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	H	F
15	n-C ₇ H ₁₅	2	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	H	F
	CH ₂ =CH	2	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	H	F
	CH ₃ CH=CH	2	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	H	F
	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	2	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	H	F
	CH ₃ -CH=CHCH ₂ CH ₂	2	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	F	H	F
20	CH ₃	2	F	H	H	F
	C ₂ H ₅	2	F	H	H	F
	n-C ₃ H ₇	2	F	H	H	F
	n-C ₄ H ₉	2	F	H	H	F
	n-C ₅ H ₁₁	2	F	H	H	F
25	n-C ₆ H ₁₃	2	F	H	H	F
	n-C ₇ H ₁₅	2	F	H	H	F
	CH ₂ =CH	2	F	H	H	F
	CH ₃ CH=CH	2	F	H	H	F
	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	2	F	H	H	F
30	CH ₃ -CH=CHCH ₂ CH ₂	2	F	H	H	F
	CH ₂ =CH	2	F	H	H	F
	CH ₃ CH=CH	2	F	H	H	F
	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	2	F	H	H	F
	CH ₃ -CH=CHCH ₂ CH ₂	2	F	H	H	F
35	CH ₂ =CH	2	F	H	H	F
	CH ₃ CH=CH	2	F	H	H	F
	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	2	F	H	H	F
	CH ₃ -CH=CHCH ₂ CH ₂	2	F	H	H	F
	CH ₂ =CH	2	F	H	H	F

- 78 -

	R ¹	n	X	L ¹	L ²	L ⁶
5	CH ₃	2	OCF ₃	H	H	F
	C ₂ H ₅	2	OCF ₃	H	H	F
	n-C ₃ H ₇	2	OCF ₃	H	H	F
	n-C ₄ H ₉	2	OCF ₃	H	H	F
	n-C ₅ H ₁₁	2	OCF ₃	H	H	F
10	n-C ₆ H ₁₃	2	OCF ₃	H	H	F
	n-C ₇ H ₁₅	2	OCF ₃	H	H	F
	CH ₂ =CH	2	OCF ₃	H	H	F
	CH ₃ CH=CH	2	OCF ₃	H	H	F
	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	2	OCF ₃	H	H	F
15	CH ₃ -CH=CHCH ₂ CH ₂	2	OCF ₃	H	H	F
	CH ₃	2	OCHF ₂	H	H	F
	C ₂ H ₅	2	OCHF ₂	H	H	F
	n-C ₃ H ₇	2	OCHF ₂	H	H	F
	n-C ₄ H ₉	2	OCHF ₂	H	H	F
20	n-C ₅ H ₁₁	2	OCHF ₂	H	H	F
	n-C ₆ H ₁₃	2	OCHF ₂	H	H	F
	n-C ₇ H ₁₅	2	OCHF ₂	H	H	F
	CH ₂ =CH	2	OCHF ₂	H	H	F
	CH ₃ CH=CH	2	OCHF ₂	H	H	F
25	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	2	OCHF ₂	H	H	F
	CH ₃ -CH=CHCH ₂ CH ₂	2	OCHF ₂	H	H	F
	CH ₃	2	OC ₂ F ₅	H	H	F
	C ₂ H ₅	2	OC ₂ F ₅	H	H	F
	n-C ₃ H ₇	2	OC ₂ F ₅	H	H	F
30						
35						

K 67 S_A 89 N 254,0 l;
 $\Delta\epsilon = 17,0$; $\Delta n = 0,1300$

- 79 -

	R ¹	n	X	L ¹	L ²	L ⁶
5	n-C ₄ H ₉	2	OC ₂ F ₅	H	H	F
	n-C ₅ H ₁₁	2	OC ₂ F ₅	H	H	F
	n-C ₆ H ₁₃	2	OC ₂ F ₅	H	H	F
	n-C ₇ H ₁₅	2	OC ₂ F ₅	H	H	F
	CH ₂ =CH	2	OC ₂ F ₅	H	H	F
10	CH ₃ CH=CH	2	OC ₂ F ₅	H	H	F
	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	2	OC ₂ F ₅	H	H	F
	CH ₃ -CH=CHCH ₂ CH ₂	2	OC ₂ F ₅	H	H	F
	CH ₃	2	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	H	H	F
	C ₂ H ₅	2	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	H	H	F
15	n-C ₃ H ₇	2	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	H	H	F
	n-C ₄ H ₉	2	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	H	H	F
	n-C ₅ H ₁₁	2	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	H	H	F
	n-C ₆ H ₁₃	2	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	H	H	F
	n-C ₇ H ₁₅	2	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	H	H	F
20	CH ₂ =CH	2	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	H	H	F
	CH ₃ CH ₂ =CH	2	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	H	H	F
	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂	2	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	H	H	F
	CH ₃ -CH=CHCH ₂ CH ₂	2	OCH ₂ CF ₂ CF ₃	H	H	F
25						
30						
35						

MischungsbeispieleBeispiel M1

5	CCP-30CF ₃	8,00 %	Klärpunkt [°C]:	89
	CCP-50CF ₃	8,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	0,0902
	CCP-20CF ₃ .F	12,00 %	$\Delta \epsilon$ [1kHz, 20 °C]:	10,5
	CCP-30CF ₃ .F	12,00 %	γ_1 [mPa·s, 20 °C]:	171
	CCP-50CF ₃ .F	6,50 %		
10	CCP-3F.F.F	10,00 %		
	CCP-5F.F.F	2,00 %		
	CGU-2-F	10,00 %		
	CGU-3-F	10,00 %		
	CBC-33F	4,00 %		
15	CCP-1F.F.F	11,00 %		
	CQUZU-3-F	6,50 %		

Beispiel M2

20	CCP-2F.F.F	6,00 %	Klärpunkt [°C]:	83,5
	CCP-20CF ₃ .F	12,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	0,0881
	CCP-30CF ₃ .F	8,50 %	$\Delta \epsilon$ [1kHz, 20 °C]:	10,9
	CCP-20CF ₃	8,00 %	γ_1 [mPa·s, 20 °C]:	153
	CCP-30CF ₃	8,00 %		
25	CCP-40CF ₃	6,00 %		
	CCP-50CF ₃	7,00 %		
	CGU-2-F	10,00 %		
	CGU-3-F	2,50 %		
	CCG-V-F	12,00 %		
30	CCP-1F.F.F	10,00 %		
	CQUZU-3-F	10,00 %		

Beispiel M3

5	CCP-20CF ₃	6,00 %	S → N:	-30,0
	CCP-30CF ₃	5,00%	Klärpunkt [°C]:	80,0
	CCP-2F.F.F	10,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	0,1036
	CCP-3F.F.F	11,00 %	γ_1 [mPa·s, 20 °C]:	109
	BCH-3F.F.F	7,00 %	$d \cdot \Delta n$ [μm, 20 °C]:	0,50
10	PGU-2-F	8,00 %	Verdrillung [°]:	90
	PGU-3-F	4,00 %	V ₁₀ :	1,29
	PGU-5-F	3,00 %		
	CCZU-3-F	14,00 %		
	BCH-32	5,00 %		
15	CCH-35	5,00 %		
	CC-3-V1	13,00 %		
	CQUZU-3-F	5,00 %		
	PCH-302	4,00 %		

Beispiel M4

20	BCH-3F.F	10,80 %	Klärpunkt [°C]:	+88,1
	BCH-5F.F	9,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	+0,0960
	ECCP-30CF ₃	4,50 %	$\Delta \varepsilon$ [1kHz, 20 °C]:	+7,3
	ECCP-50CF ₃	4,50 %		
	CBC-33F	1,80 %		
25	CBC-53F	1,80 %		
	CBC-55F	1,80 %		
	PCH-6F	7,20 %		
	PCH-7F	5,40 %		
	CCP-20CF ₃	7,20 %		
30	CCP-30CF ₃	10,80 %		
	CCP-40CF ₃	6,30 %		
	CCP-50CF ₃	9,90 %		
	PCH-5F	9,00 %		
	CQUZU-3-F	10,00 %		

Beispiel M5

	BCH-3F.F	10,80 %	Klärpunkt [°C]:	+101,0
	BCH-5F.F	9,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	+0,0979
	ECCP-30CF ₃	4,50 %	$\Delta \varepsilon$ [1kHz, 20 °C]:	+7,3
5	ECCP-50CF ₃	4,50 %		
	CBC-33F	1,80 %		
	CBC-53F	1,80 %		
	CBC-55F	1,80 %		
	PCH-6F	7,20 %		
10	PCH-7F	5,40 %		
	CCP-20CF ₃	7,20 %		
	CCP-30CF ₃	10,80 %		
	CCP-40CF ₃	6,30 %		
	CCP-50CF ₃	9,90 %		
15	PCH-5F	9,00 %		
	CCQUZU-3-F	10,00 %		

Beispiel M6

20	CCH-301	11,20 %	Klärpunkt [°C]:	+75,0
	CCH-3CF ₃	6,40 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	+0,0665
	CCH-501	8,80 %		
	CCP-2F.F.F	8,00 %		
	CCP-3F.F.F	10,40 %		
25	CCP-5F.F.F	4,00 %		
	CCPC-33	2,40 %		
	CCZU-2-F	4,00 %		
	CCZU-3-F	13,60 %		
	CCZU-5-F	4,00 %		
30	CH-33	2,40 %		
	CH-35	2,40 %		
	CH-43	2,40 %		
	CQUZU-3-F	20,00 %		

Beispiel M7

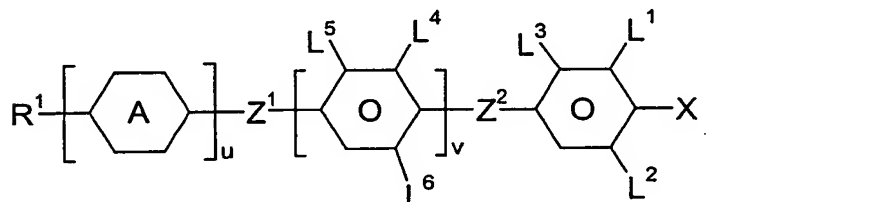
5	BCH-3F.F	10,80 %	Klärpunkt [°C]:	+102,7
	BCH-5F.F	9,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	+0,0994
	ECCP-30CF ₃	4,50 %	$\Delta \epsilon$ [1kHz, 20 °C]:	+6,9
	ECCP-50CF ₃	4,50 %		
	CBC-33F	1,80 %		
10	CBC-53F	1,80 %		
	CBC-55F	1,80 %		
	PCH-6F	7,20 %		
	PCH-7F	5,40 %		
	CCP-20CF ₃	7,20 %		
15	CCP-30CF ₃	10,80 %		
	CCP-40CF ₃	6,30 %		
	CCP-50CF ₃	9,90 %		
	PCH-5F	9,00 %		
	CCQUZG-3-OT	9,80 %		

Beispiel M8

20	BCH-3F.F	10,80 %	Klärpunkt [°C]:	+90,9
	BCH-5F.F	9,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	+0,0976
	ECCP-30CF ₃	4,50 %	$\Delta \epsilon$ [1kHz, 20 °C]:	+7,0
	ECCP-50CF ₃	4,50 %		
	CBC-33F	1,80 %		
25	CBC-53F	1,80 %		
	CBC-55F	1,80 %		
	PCH-6F	7,20 %		
	PCH-7F	5,40 %		
	CCP-20CF ₃	7,20 %		
30	CCP-30CF ₃	10,80 %		
	CCP-40CF ₃	6,30 %		
	CCP-50CF ₃	9,90 %		
	PCH-5F	9,00 %		
	CQUZG-3-OT	10,00 %		
35				

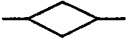
Patentanspruch

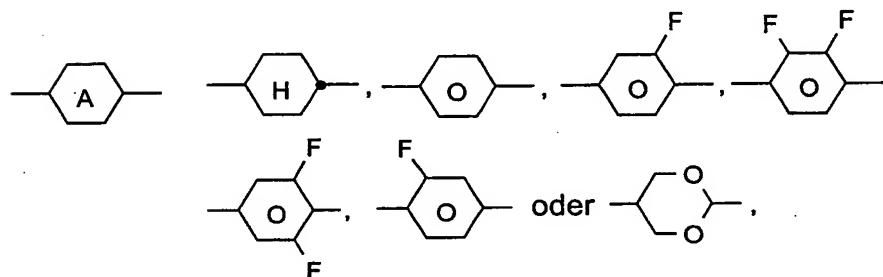
1. Flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit positiver oder negativer dielektrischer Anisotropie, dadurch gekennzeichnet, dass es eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I



enthält,

worin

R^1 einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF_3 oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, , -CH=CH-, -C≡C-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- so ersetzt sein können, dass O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,



L^{1-6} jeweils unabhängig voneinander H oder F,

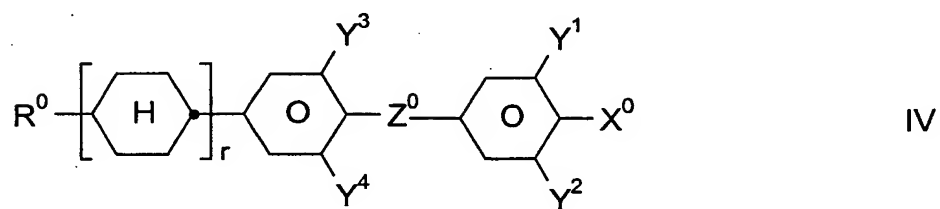
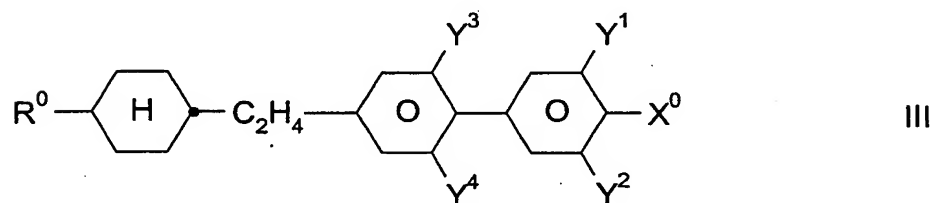
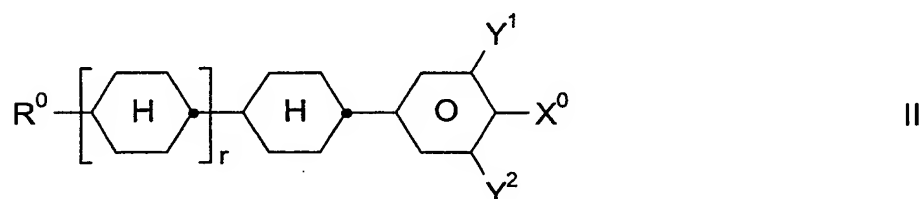
- Z^1 und Z^2 jeweils unabhängig voneinander -COO- oder CF_2O , wobei $Z^1 \neq Z^2$ ist,
- X F, Cl, CN, NCS, SCN, SF_5 , unsubstituierter Alkyl- oder Alkoxyrest, halogener Alkylrest, halogener Alkenylrest, halogener Alkoxyrest oder halogener Alkenyloxyrest mit bis zu 6 C-Atomen, und

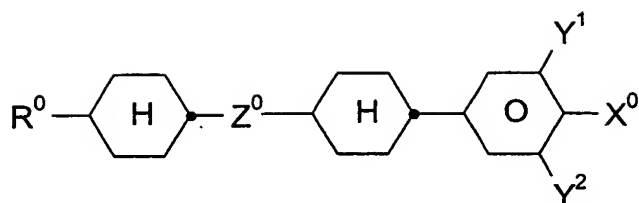
u 1 oder 2, und

v 1 oder 2

bedeuten.

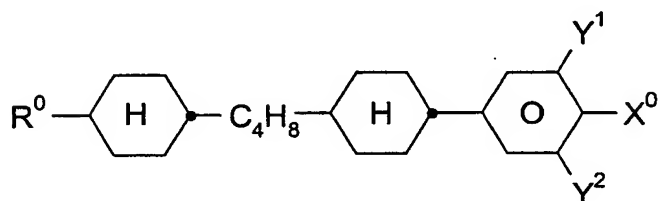
2. Medium nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln II, III, IV, V, VI, VII und VIII enthält:





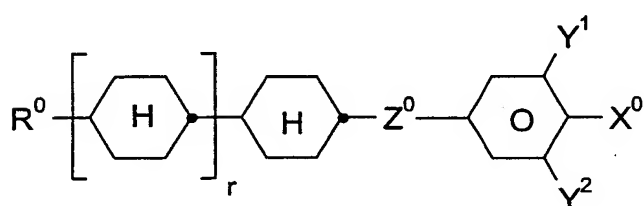
V

5



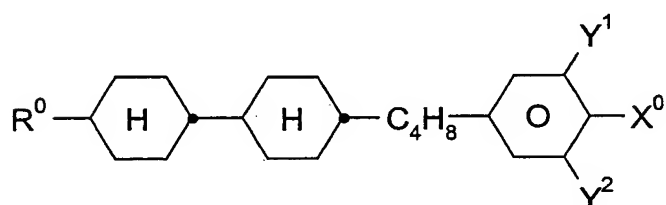
VI

10



VII

15



VIII

20

worin die einzelnen Reste die folgenden Bedeutungen haben:

R^0 n-Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 9 C-Atomen,

25

X^0 F, Cl, halogeniertes Alkyl, Alkenyl oder Alkoxy mit 1 bis 6 C-Atomen,

30

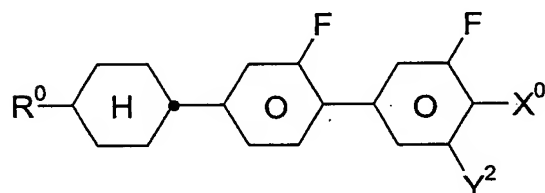
Z^0 $-\text{C}_2\text{H}_4-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{O}-$ oder $-\text{C}_2\text{F}_4-$, $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ oder $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$,

Y^1 und Y^2 jeweils unabhängig voneinander H oder F,

35

r 0 oder 1.

3. Medium nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Verbindungen der Formeln I bis VIII zusammen im Gesamtgemisch mindestens 30 Gew.-% beträgt.
4. Medium nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Verbindungen der Formel I im Gesamtgemisch 1 bis 50 Gew.-% beträgt.
5. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Verbindungen der Formeln II bis VIII im Gesamtgemisch 20 bis 80 Gew.-% beträgt.
6. Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es ein oder mehrere Verbindungen der Formel IVa



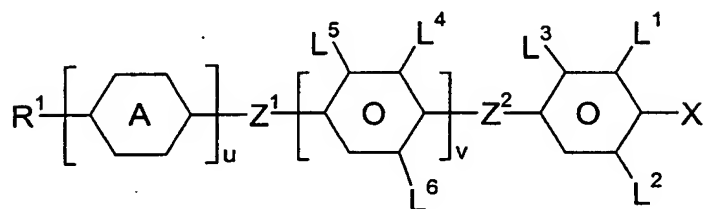
IVa

enthält,


worin R^0 , X^0 und Y^2 die in Anspruch 2 angegebenen Bedeutungen haben.

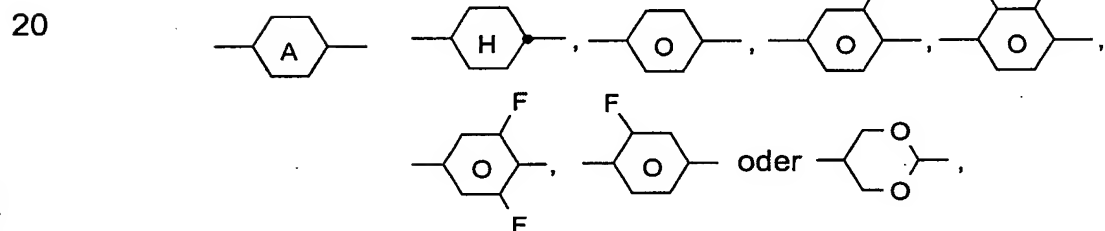
7. Medium nach Anspruch 2 oder Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass X^0 F, $OCHF_2$ oder OCF_3 und Y^2 H oder F bedeuten.
8. Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in der Verbindung der Formel I R^1 geradkettiges Alkyl bedeutet.

9. Flüssigkristalline Verbindungen der Formel I,



worin

- 10 R^1 einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF_3 oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-,
- 15 , -CH=CH-, -C≡C-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- so ersetzt sein können, dass O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,



- 25 L^{1-6} jeweils unabhängig voneinander H oder F,

- Z^1 und Z^2 jeweils unabhängig voneinander -COO- oder CF_2O , wobei $Z^1 \neq Z^2$ ist,

- 30 X F, Cl, CN, NCS, SCN, SF_5 , unsubstituierter Alkyl- oder Alkoxyrest, halogenierter Alkylrest, halogenierter Alkenylrest, halogenierter Alkoxyrest oder halogenierter Alkenyloxyrest mit bis zu 6 C-Atomen, und

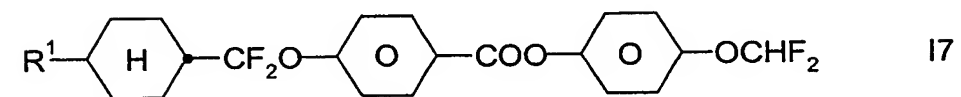
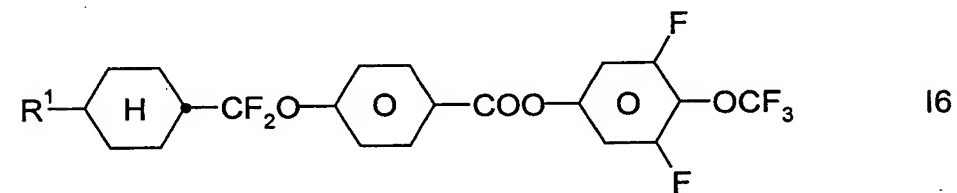
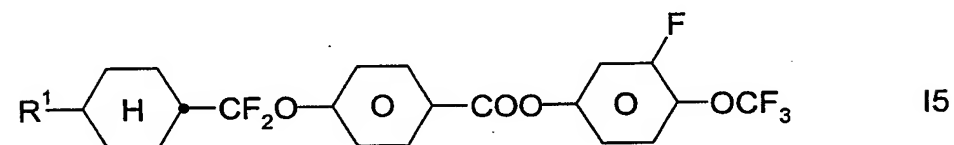
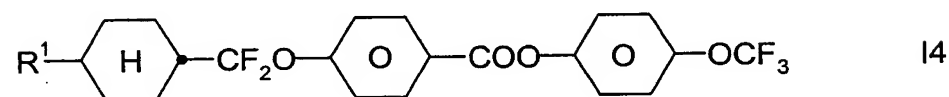
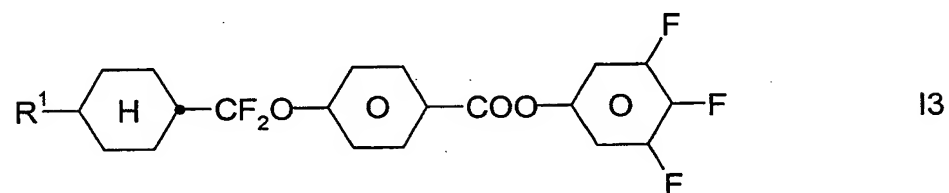
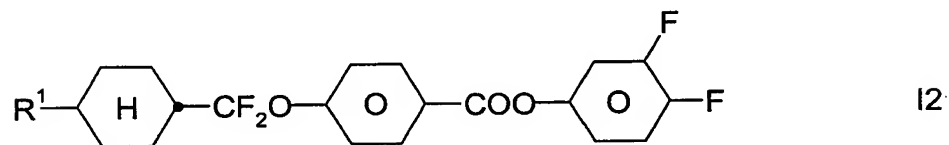
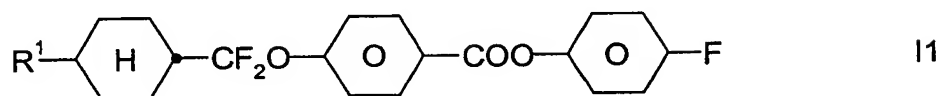
u 1 oder 2, und

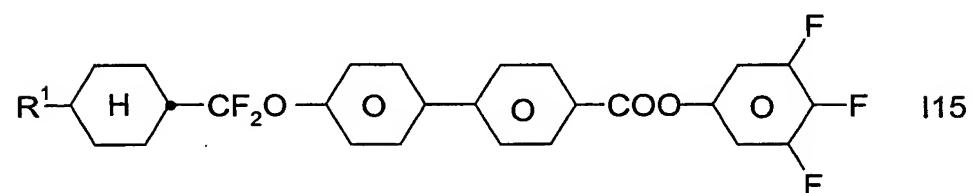
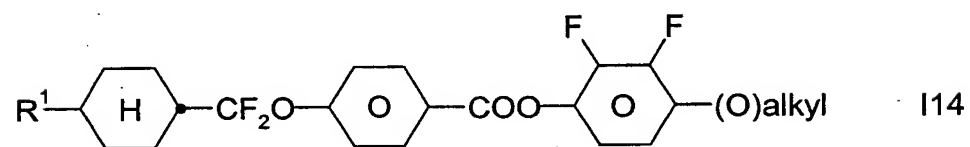
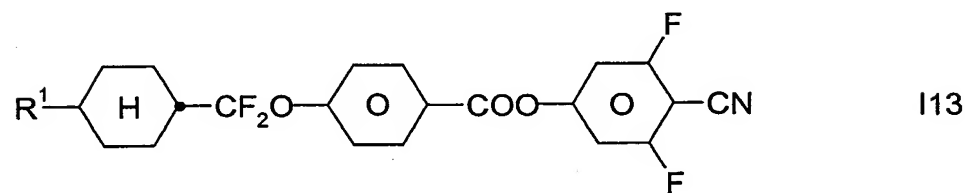
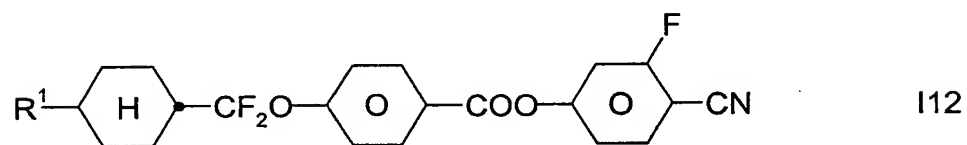
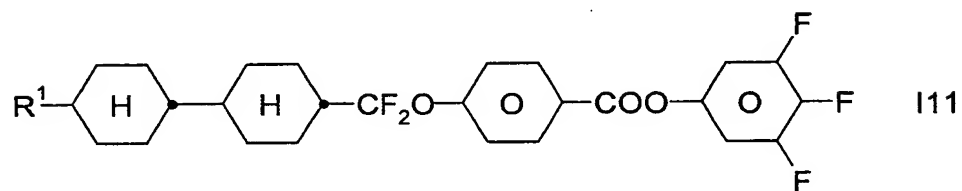
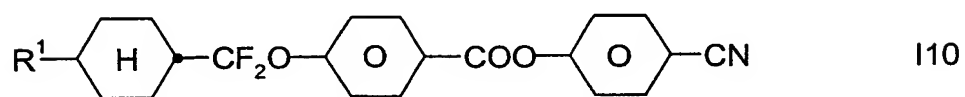
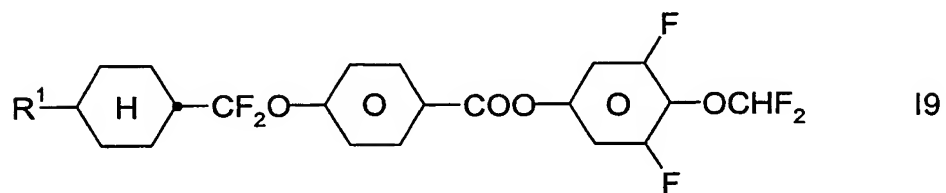
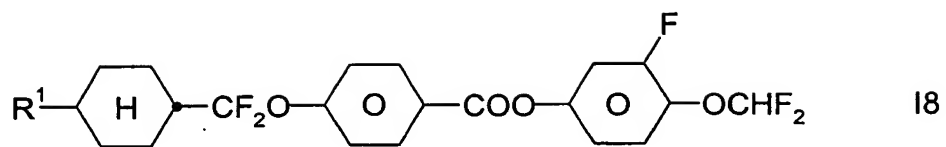
v 1 oder 2

bedeuten.

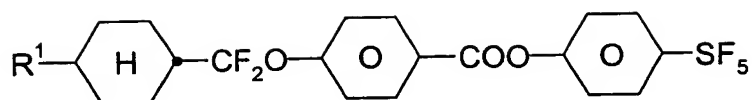
5

10. Flüssigkristalline Verbindungen der Formeln I1 bis I32



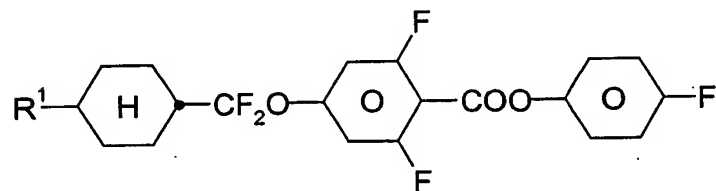


- 91 -



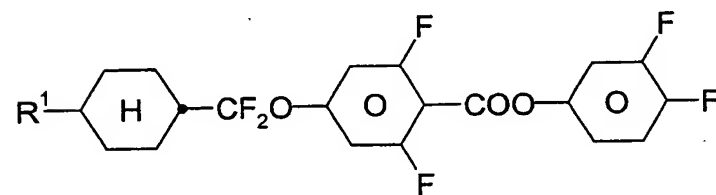
I16

5



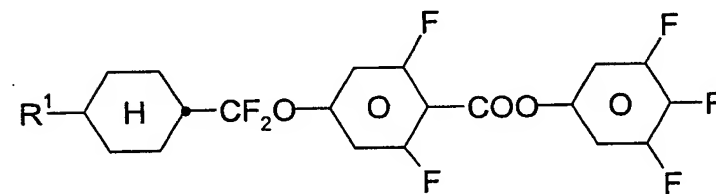
I17

10



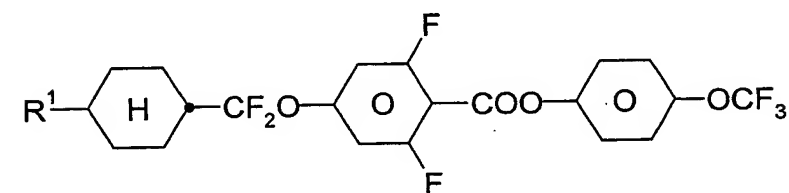
I18

15



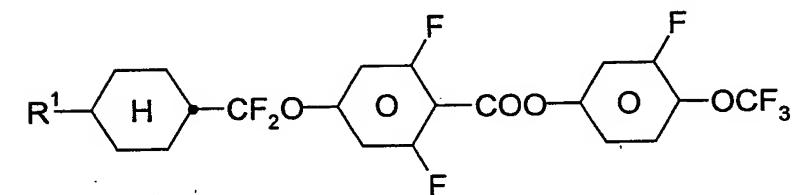
I19

20



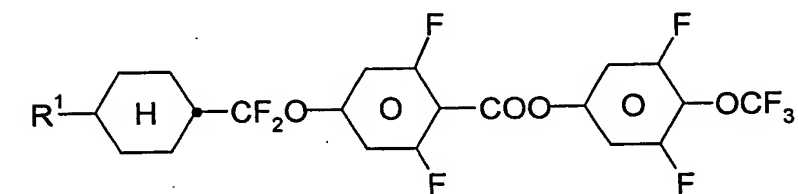
I20

25



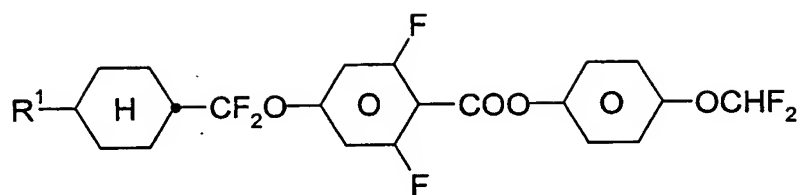
I21

30

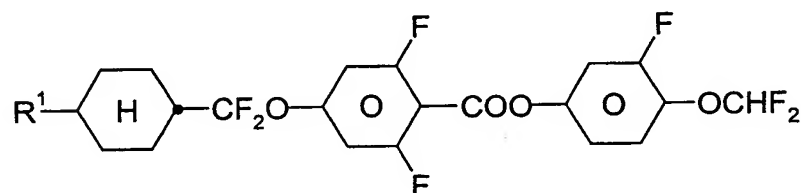


I22

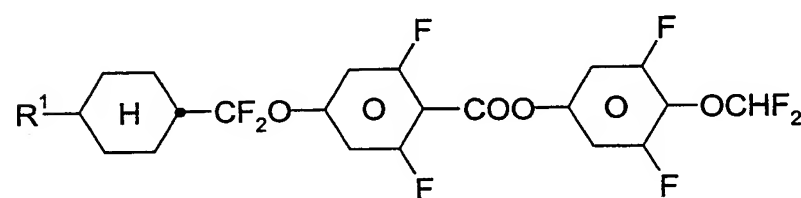
35



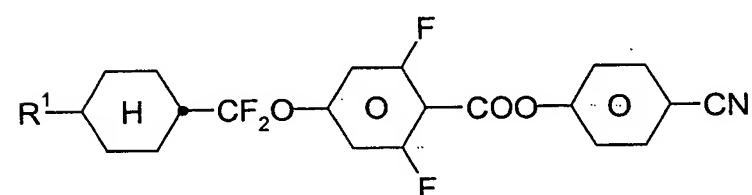
123



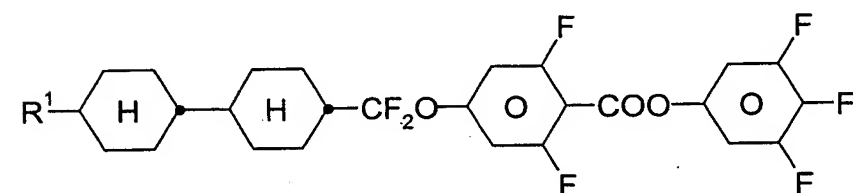
124



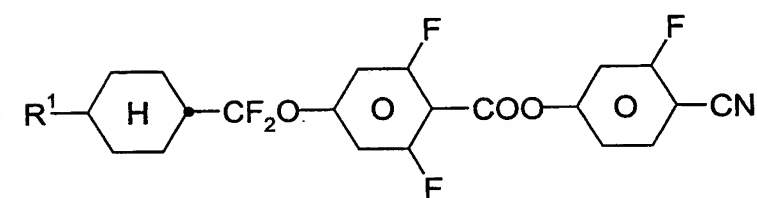
125



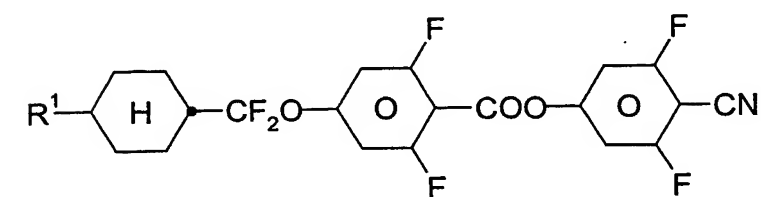
126



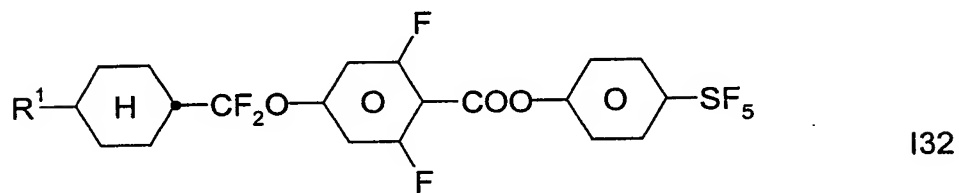
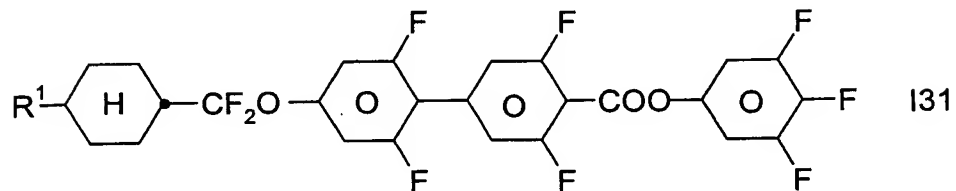
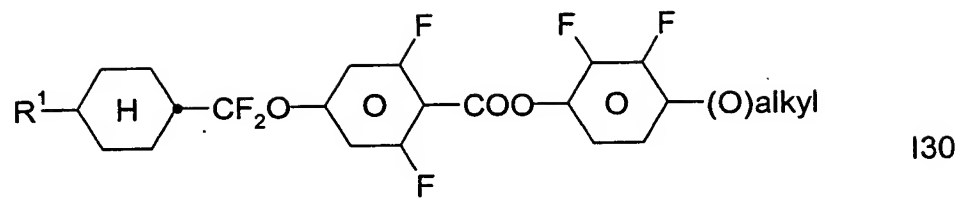
127



128



129



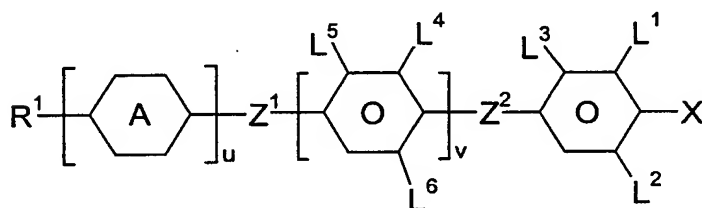
worin

R^1 die in Anspruch 9 angegebenen Bedeutungen hat.

11. Verwendung des flüssigkristallinen Mediums nach Anspruch 1 für elektrooptische Zwecke.
12. Elektrooptische Flüssigkristallanzeige enthaltend ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 1.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft flüssigkristalline Verbindungen der Formel I und ein flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie, dadurch gekennzeichnet, dass es eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I



enthält, worin R^1 , —A— , L^1 , L^2 , L^3 , L^4 , L^5 , L^6 , Z^1 , Z^2 , X , v und u die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.